

1990к

23165



ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

А.И. ВОЛЖИНСКИЙ
В.А. КОНСТАНТИНОВ

Регенерация ионитов

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА
И РАСЧЕТ АППАРАТОВ



ЛЕНИНГРАД
„ХИМИЯ“
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1990

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

587131

Рецензент — д-р хим. наук Г. Е. Елькин

УДК 541.183.12:66.01

Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов/
А. И. Волжинский, В. А. Константинов. — Л.: Химия, 1990. —
240 с. (Процессы и аппараты химической и нефтехимической
технологии). —
ISBN 5-7245-0214-3.

Впервые систематизирован материал, относящийся к различным способам регенерации ионитов в широком диапазоне изменения рабочих условий проведения процесса. Описана кинетика процессов, даны рекомендации по расчету и применению ионообменных аппаратов в различных химико-технологических производствах.

Для научных и инженерно-технических работников химической промышленности, может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

Табл. 42. Ил. 109. Библиогр. 325 назв.



2802000000 — 024
В ————— 24-90
050 (01) — 90

© А. И. Волжинский, В. А. Константинов,

ISBN 5-7245-0214-3

Процессом регенерации ионообменных материалов называется стадия цикла сорбция — регенерация, состоящая из последовательных операций, приводящих к восстановлению первоначальной емкости и формы ионита.

Регенерация включает следующие операции: 1) промывка ионита после завершения сорбционного цикла; 2) взрыхление слоя ионита; 3) собственно регенерация ионита; 4) отмывка ионита от регенеранта.

Регенерация — сложная и важная операция ионообменных процессов, часто определяющая их экономику в целом и экологическую чистоту производства.

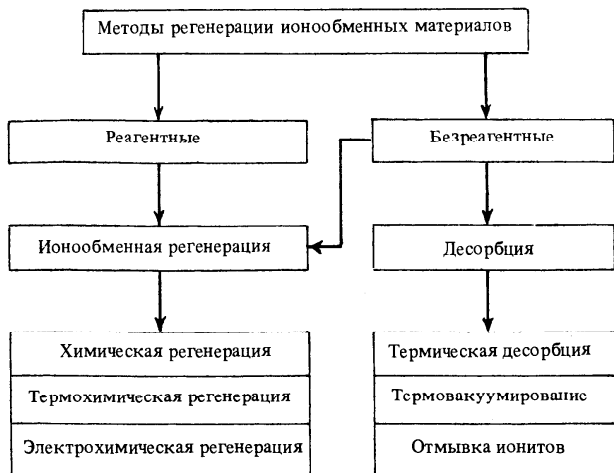
При проведении стадии регенерации основное внимание следует уделить методам регенерации и схемам организации процесса регенерации, а также его аппаратурному оформлению.

В основе регенерации ионообменных материалов лежит химическая реакция обмена вытесняющих ионов и ионов, химически связанных с функциональными группами смолы. Поэтому во всех случаях, за исключением процесса десорбции, т. е. удаления необменно поглощенных ионитом веществ за счет физической адсорбции, имеет место химическая реакция с обязательным присутствием вытесняющих ионов. Эти ионы могут быть введены в процесс с различными химическими реагентами. Такой тип регенерации называется реагентной регенерацией. В ряде случаев ионы, необходимые для процесса регенерации, образуются в самой системе ионит — раствор вследствие протекающих в ней различных гидролитических процессов, обусловленных внешними физическими воздействиями (например, нагреванием и т. д.). Такой процесс может быть отнесен к безреагентной регенерации.

Классификация методов регенерации приведена на стр. 4.

Химическая регенерация занимает основное место в ионообменной регенерации. Она позволяет получить любую необходимую степень регенерации, провести процесс регенерации в требуемом временном диапазоне, довести концентрацию извлекаемого иона в регенеранте до нужного уровня. Существенными недостатками химической регенерации являются значительные расходы реагентов и образование большого количества сточных вод, которые необходимо очистить.

В настоящее время разрабатываются методы безреагентной регенерации, свободные в большей мере от этих недостатков. К таким методам можно отнести электрохимическую и термохимическую регенерацию. Однако упомянутые методы не получили широкого применения в промышленном масштабе. К недостаткам электрохимической регенера-



ции нужно отнести малую интенсивность процесса вследствие кинетики, контролируемой диффузией ионов. Термохимическая регенерация получила применение лишь в ионообменных процессах обессоливания слабоминерализованных вод (так называемый сиротерм-процесс).

Перспективы промышленного применения безреагентных методов регенерации связаны с получением новых ионитов, обладающих необходимыми свойствами, с разработкой схем организации проведения процессов и аппаратного оформления, которые позволили бы повысить эффективность этих методов.

В отличие от ионообменной сорбции процесс регенерации имеет ряд особенностей.

1. Регенерация в большинстве случаев связана с вытеснением иона, к которому ионит проявляет большую селективность, чем к иону, присутствующему в регенеранте, т. е. процесс протекает при относительно неблагоприятных равновесных характеристиках. Изотерма обмена регенерирующего иона, как правило, вогнутая.

2. Растворы регенеранта имеют относительно большую концентрацию, чем те, из которых ведется процесс сорбции. При этом возможны такие эффекты, как необменная сорбция регенеранта, набухание (сжатие) ионита и т. д.

3. Регенерирующие растворы могут иметь сложный состав и включать комплексообразующие компоненты.

4. Частично отработанные регенерирующие растворы с различной концентрацией извлекаемого из ионита компонента часто используются при регенерации повторно (использование возвратов). Это осложняет анализ процесса регенерации.

5. Разнообразие требований к технологическим условиям проведения процесса регенерации (получение концентрированных растворов извлекаемого компонента, селективное извлечение из ионообменных материалов только отдельных компонентов, образование определенной формы ионита после восстановления его емкости) затрудняет выбор оптимального способа проведения регенерации для каждого конкретного случая.

Отмеченные особенности процесса регенерации не позволяют непосредственно в полной мере перенести теоретические результаты и технологические решения, разработанные при исследовании ионообменной сорбции, на процесс ионообменной регенерации. Теоретические и экспериментальные исследования стадии регенерации с учетом характерных ее особенностей в комплексе со стадией ионообменной сорбции позволяют улучшить технико-экономические показатели процессов ионообменной технологии и расширить рамки их промышленного применения.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКТОРОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКТОРОВ

Ионный обмен является одним из типовых процессов химической технологии. Области его применения весьма разнообразны: химическая промышленность (технология неорганических веществ и минеральных удобрений, технология органических веществ), гидрометаллургическая, пищевая, фармацевтическая, микробиологическая промышленности, производство реактивов и веществ высокой степени чистоты, водоподготовка, атомная промышленность и т. д. [1]. При этом в ряде производств химической технологии, органической и аналитической химии, биохимической и т. д. ионный обмен стал основным методом разделения и очистки разнообразных веществ.

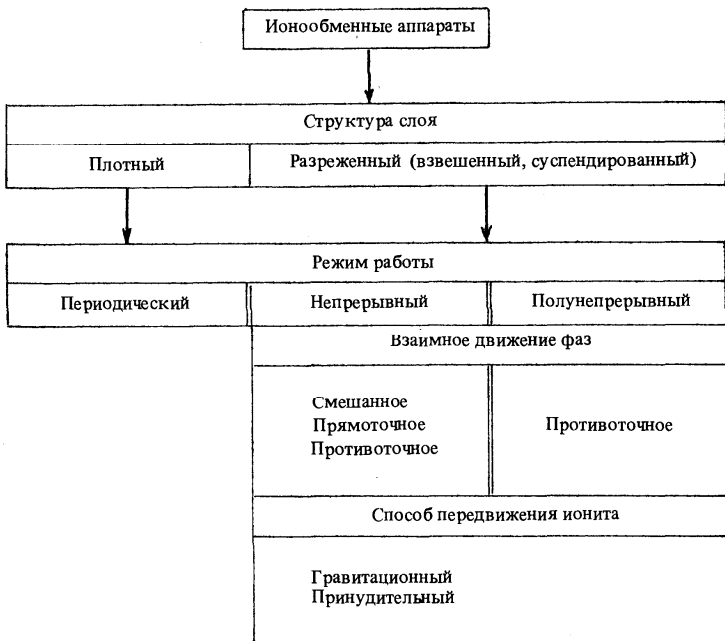
Столь многообразному применению процесса ионного обмена во многом способствовал большой выбор ионообменных материалов с различными физико-химическими свойствами, выпускаемых отечественной промышленностью. Синтетические ионообменные материалы (катиониты, аниониты, полиамфолиты, ферромагнитные иониты, электроионообменники, грануляты и т. д.) обладают большой динамической емкостью, высокой селективностью, химической и термической стойкостью и необходимой механической прочностью. Правильный выбор того или иного ионообменного материала — это первый этап решения комплексной задачи создания нового или усовершенствования существующего технологического процесса ионного обмена.

Однако эффективное применение ионного обмена невозможно без использования современной высокоинтенсивной аппаратуры. Оптимальный выбор ионообменного реактора (аппарата) — второй этап решения поставленной технологической задачи.

Рассмотрение всего многообразия аппаратов, применяемых для проведения ионообменных процессов, позволяет сделать вывод, что ионообменные реакторы содержат типовые конструктивные элементы, широко используемые в других аппаратах для осуществления основных физико-химических процессов химической технологии (перемешивающие, контактные, распределительные и транспортные устройства, приспособления для загрузки и выгрузки, дренажные системы и т. д.). Поэтому ионообменные реакторы следует рассматривать как аппараты комплексные, состоящие из известных конструктивных элементов, большинство которых в отдельности используется для проведения тех или иных технологических операций.

Несмотря на широкое использование различных конструкций ионообменных реакторов, в настоящее время отсутствует единая классификация ионообменной аппаратуры. Последнее затрудняет: во-первых, выбор оптимального конструктивного типа аппарата для конкретных условий проведения процесса; во-вторых, выбор метода расчета и сравнения численных данных и, в-третьих, обоснованную разработку новых моделей ионообменных реакторов.

В немногочисленной литературе, относящейся к рассмотрению аппаратурного оформления ионного обмена [1–7], приводятся классификационные критерии ионообменного оборудования: организация процесса (периодический, непрерывный, полунепрерывный); гидродинамический режим (вытеснения, смешения, промежуточного типа); состояние слоя ионита (неподвижный, движущийся, пульсирующий и т. д.); организация контакта взаимодействующих фаз (непрерывный, ступенчатый); организация взаимного направления движения фаз (прямоточное, противоточное, смешанного вида) и др. Одна из возможных классификационных схем, в основу которой положена структура слоя ионита, который может быть плотным или разреженным (взвешенным, суспендированным), была предложена в книге [8]:



Данная классификационная схема включает основные известные типы ионообменных реакторов и оказывается удобной не только при рассмотрении особенностей аппаратного оформления процесса, но и при анализе закономерностей гидродинамики зернистого слоя.

Аппараты с плотным слоем ионита позволяют реализовать высокие нагрузки, имеют относительно меньшую величину ВЭТС (высоты, эквивалентной теоретической тарелке), могут использоваться для обработки концентрированных растворов.

Аппараты с разреженным слоем ионита позволяют перерабатывать пульпы. В этих аппаратах легче интенсифицировать процесс массопереноса, лимитируемый внешней диффузией. Разреженный слой проще транспортируется как в самом аппарате, так и в цепочке аппаратов. Однако аппараты такого типа, как правило, имеют большую величину ВЭТС.

В работе [1] приведены критерии, по которым можно классифицировать ионообменные реакторы: организация процесса, гидродинамический режим, состояние слоя ионита, организация контакта взаимодействующих фаз, организация взаимного направления движения фаз, способ подачи энергии. Из всех перечисленных классификационных признаков состояние слоя ионита, а также организация движения и контакта взаимодействующих фаз, оказывают наибольшее влияние на устройство и принцип действия аппарата и в целом должны определять его конструктивный тип.

1.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИОНООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

1.2.1. Аппараты с плотным слоем ионита

Аппараты периодического действия [2,3,5,9]. Аппараты с плотным (сплошным) неподвижным слоем ионита обычно называют ионитными фильтрами. Работа такого аппарата основана на фильтровании раствора через неподвижный слой ионообменной смолы. Отечественная промышленность выпускает стандартное ионообменное оборудование, в том числе фильтры диаметром от 1 до 3,4 м при общей высоте 5,3 м.

Для работы в агрессивных средах корпус аппарата покрывают внутри антикоррозионным материалом (полимерными лаками и т. п.). Ионитные фильтры достаточно эффективны (имеют малую величину ВЭТС) и обеспечивают большую производительность при соответствующем давлении раствора. Конструкция таких аппаратов проста, они надежны в работе. Однако эти аппараты имеют значительное гидравлическое сопротивление и непригодны для переработки растворов, содержащих взвеси. Для их работы необходимы также большие одновременные загрузки ионита, динамическая емкость которого в одиночном реакторе используется неполностью, поскольку „проскок” солей начинается до насыщения верхних фильтрующих слоев. Загрузка ионита в фильтре пропорциональна его производительности и времени работы фильтра (рабочего цикла) и обратно пропорциональна динамической обменной

емкости ионита и содержанию солей в растворе. Значительно выгоднее использовать ионообменные смолы с высокой динамической емкостью при непродолжительном рабочем цикле.

Эффективность работы ионитных фильтров обусловлена тем, что смола не перемешивается и ее объемное содержание поддерживается максимальным.

Производительность фильтра зависит также от способа подачи раствора. При свободном слое ионита и подаче раствора снизу его максимальная скорость должна быть меньше скорости псевдоожижения и равна 1–5 м/ч. Для увеличения максимальной скорости создается дополнительная циркуляция отработанного раствора сверху вниз через слой ионита, лежащий выше дренажного устройства, служащего для вывода раствора. В результате этот слой давит с некоторой силой на основной слой смолы в фильтре, не позволяя последнему расширяться. При этом увеличение производительности не превышает 20–25 %. Сверху обычно устанавливают дополнительное дренажное устройство, которое преграждает путь поднимающемуся вверх иониту.

Наиболее распространенным и рациональным является фильтрование сверху вниз, что позволяет при соответствующем давлении раствора достигать высоких скоростей фильтрования, при которых удельная производительность возрастает до $150 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Дальнейшее увеличение скорости фильтрования ограничено резким ростом энергозатрат, разрушением смолы и уменьшением ее рабочей емкости.

Регенерация смолы в фильтрах осуществляется либо прямоточно, либо противоточно. При прямоточной схеме регенерирующий раствор подают в том же направлении, что и обрабатываемый. При этом, чтобы получить достаточную степень очистки, надо использовать большие количества реагентов, в несколько раз превышающие стехиометрические. Сократить расход реагентов, т. е. увеличить тем самым коэффициент концентрирования, можно, применяя для тех же аппаратов противоточную подачу, при которой поддерживается большая движущая сила процесса регенерации по всей длине аппарата.

Для эффективного проведения противоточной регенерации необходимо, чтобы ионит в фильтре не перемешивался, если подача регенерирующего раствора осуществляется снизу. Для этого используют следующие приемы: 1) загружают в фильтр смолу с широким фракционным составом; 2) вводят в пространство над смолой инертные упругие шарики или заполняют свободное пространство воздушными оболочками (рис. 1.1, а–в); 3) используют дополнительный поток воды или циркулирующего регенеранта сверху вниз через тонкий слой смолы (рис. 1.1, г); 4) подают сжатый воздух сверху вниз через тонкий слой смолы.

Иногда, чтобы более полно и с меньшим расходом кислоты (щелочи) отрегенировать ионит, применяют выносную регенерационную колонну, которая может обслуживать несколько аппаратов, в которых осуществляется процесс сорбции. Этот способ особенно эффективен при регенерации фильтров смешанного действия.

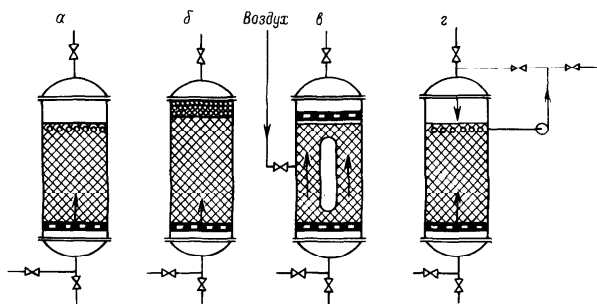


Рис. 1.1. Аппараты (фильтры) периодического действия:

а, в — воздушная подушка; б — инертные шарики; г — подача блокирующего раствора (гидротаран)

Для уменьшения загрузки ионита необходимо либо более полное использование его динамической обменной емкости, либо сокращение времени рабочего цикла сорбция — регенерация. Это возможно только при полной автоматизации установки с использованием программированного управления при удельной производительности $75-100 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

В промышленности используются также установки, состоящие из нескольких аппаратов. При этом первый аппарат после насыщения ионита подключают в конец схемы для регенерации, что позволяет более полно использовать динамическую емкость смолы и получать более концентрированные регенерационные растворы.

В установках по водоподготовке уменьшения загрузки и расхода реагентов можно добиться, используя последовательное включение фильтров с ионитом разной основности (кислотности). Фильтрование, как правило, ведут сверху вниз, при этом слой низкоосновной (слабокислотной) смолы размещают сверху, а высокоосновной (сильнокислотной) — снизу (рис. 1.2). Такое расположение ионита связано с тем, что высокоосновные (сильнокислотные) иониты обладают меньшей емкостью, чем низкоосновные (слабокислотные).

При обессоливании воды широкое применение нашли фильтры со смешанным слоем ионита (смесь катионита и анионита) (рис. 1.3).

Использование катионита и анионита в одном фильтре связано с необходимостью их разделения при регенерации. Иониты смешанного слоя могут регенерироваться как внутри фильтра, так и вне его. При внутренней регенерации аппарат (фильтр) имеет дополнительную внутреннюю дренажную систему, расположенную на границе раздела слоев (см. рис. 1.3, в).

При применении ферромагнитных материалов, представляющих собой катионит (или анионит) с осажденным на нем железом в виде

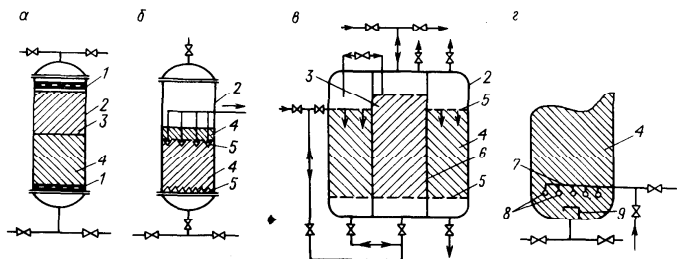


Рис. 1.2. Аппараты (фильтры) периодического действия с многослойной загрузкой: *а* – стадия сорбции; *б, в* – процесс сорбции–регенерации; *з* – стадия регенерации; *1* – дренажная система; *2* – цилиндрический корпус; *3* – низкоосновный (слабо-кислотный) ионит; *4* – высокоосновный (сильнокислотный) ионит; *5* – опорная тарелка (решетка) с перфорацией; *6* – коаксиальная труба; *7* – коллектор; *8* – распределительные трубы; *9* – защитный козырек

магнитных оксидов, отделение катионита (или анионита) в смешанных фильтрах осуществляется с помощью магнитной сепарации.

По второму способу регенерация осуществляется вне фильтра, в специальной аппаратуре. Иониты, загружаемые в аппарат, подбираются так, чтобы нижний слой при их разделении образовывал катионит, обладающий обычно большей плотностью, а верхний – анионит. После насыщения смешанного слоя ионит гидротранспортом переводится в промежуточный резервуар, где проводится гидравлическая сепарация потоком воды со скоростью, большей скорости начала псевдоожижения слоя. В результате гидравлической сепарации катионит и анионит собирают в отдельных резервуарах, к которым подводятся регенерирующие растворы кислоты и щелочи. После регенерации и отмывки иониты снова поступают в ионообменный аппарат. Для сокращения времени простоя фильтра в период регенерации и отмывки обычно используют для сорбции резервный ионит.

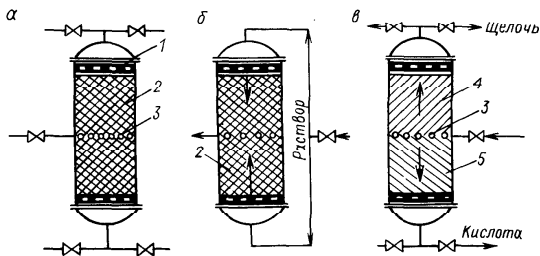


Рис. 1.3. Аппараты (фильтры) периодического действия со смешанной загрузкой: *а, б* – стадия сорбции; *в* – стадия регенерации; *1* – дренажная система; *2* – смесь катионита и анионита; *3* – распределительная система; *4* – анионит; *5* – катионит

Аппараты непрерывного действия [3,5,10–14]. Аппараты с плотным движущимся слоем ионита представляют собой колонны, весь рабочий объем которых заполнен ионитом. Это обеспечивает большее время контакта ионита с раствором, чем в аппаратах со взвешенным слоем, и дает возможность создания высокоэффективных сорбционных аппаратов. Однако при разработке колонн с плотным движущимся слоем ионита существенную трудность представляет организация равномерной подачи и выгрузки ионообменной смолы, транспортировки смолы внутри колонны без нарушения структуры слоя, а также равномерного распределения фаз по сечению. Общим недостатком этих аппаратов является их небольшая производительность.

В аппаратах с плотным движущимся слоем ионита возможно создание прямооточного, противоточного и смешанного движения фаз.

Аппараты со смешанным и прямооточным движением фаз не могут обеспечить более одной теоретической ступени контакта, довольно сложны по конструкции и в эксплуатации. Создано лишь небольшое число конструкций этих аппаратов [5].

Наиболее распространены аппараты с противоточным движением фаз, они подразделяются на аппараты с гравитационным и принудительным движением ионита.

Применение противотока позволяет увеличить среднюю движущую силу процесса, сократить в 2–5 раза необходимое время контакта, реализовать большое число ступеней изменения концентрации, увеличить динамическую емкость ионита и сократить его расход.

В аппаратах с гравитационным движением ионита смола подается сверху, а раствор — снизу. Аппараты рассматриваемой конструкции так же, как и другие противоточные колонны, имеют невысокую эффективность, т. е. большую величину ВЭТС. Их удельная производительность мала, так как скорость раствора должна быть меньше скорости псевдооживления, т. е. приблизительно 1–5 м/ч. Кроме того, эффективность таких аппаратов сильно уменьшается при увеличении диаметра, и они непригодны для крупномасштабных процессов. Достоинство аппаратов — простота конструкции.

Одна из основных трудностей при проектировании аппаратов с плотным движущимся слоем заключается в равномерной подаче и выгрузке ионита. Обычно используются различные устройства, работа которых синхронизируется датчиком уровня смолы в верхней зоне колонны [5].

Для увеличения удельной производительности аппарата с принудительной подачей сорбента на слой смолы прилагают сверху дополнительное усилие, которое не дает слою расширяться. Это усилие создается с помощью напорного слоя ионита, гидротарана, механического устройства типа шнека (рис. 1.4, а).

При использовании напорного слоя значительно увеличивается загрузка смолы, в то время как производительность увеличивается незначительно. Гидротаран обеспечивает большую производительность, но при этом необходимы дополнительно циркуляционный насос и дренажная

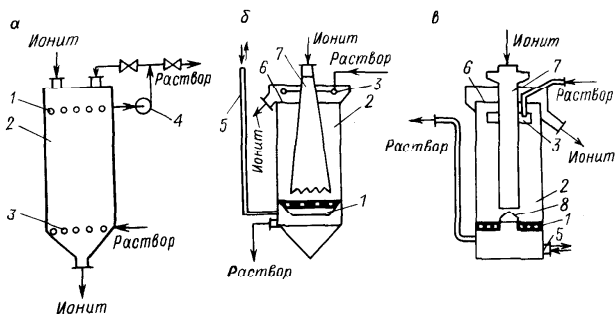


Рис. 1.4. Аппараты непрерывного действия с плотным слоем ионита и с противоточным движением фаз:

а — аппарат с гидротараном; *б* — колонна КНСР; *в* — пульсационная колонна; 1 — дренажная система; 2 — контактная камера; 3 — распределительная система; 4 — насос; 5 — система пневматической пульсации; 6 — кольцевой порог; 7 — напорная труба; 8 — отражатель

система. Шнековые аппараты приводят к сильному измельчению смолы и, по некоторым данным, к интенсивному обратному перемешиванию.

Имеется ряд конструкций противоточных аппаратов с наклонным шнеком типа винт Архимеда или спирали, объем которых частично заполнен смолой. Такие ионообменные аппараты с наклонным барабаном и спиральным транспортирующим устройством предназначены для получения концентрированных регенератов в процессах ионообменной десорбции [11]. Исходный раствор подается в верхнюю часть аппарата и поступает в зону десорбции. Скорость вращения барабана — до 0,15 м/с. Ионит непрерывно транспортируется спиральной перегородкой в осевом направлении, и происходит непрерывный противоточный контакт раствора со смолой. Раствор проходит через рабочую зону аппарата, зигзагообразно перетекая попеременно через периферийные отверстия перфорированного витка и внутреннюю кромку глухого витка спирали. Это способствует улучшению взаимодействия фаз и снижению продольного перемешивания. Недостатками таких аппаратов являются низкий коэффициент заполнения объема барабана и невозможность регулировать время контакта независимо от других параметров процесса. Кроме того, такой аппарат имеет сравнительно небольшую производительность.

Наиболее перспективны барабанные аппараты с регулируемой транспортировкой материала. К ним относятся аппараты, снабженные перегрузочными перегородками с переменным углом наклона [11].

Повышение эффективности аппаратов с принудительным движением фаз может быть достигнуто с помощью наложения пульсаций, улучшающих распределение фаз по сечению. При этом организация принудительного движения сорбента может быть осуществлена сверху вниз

(рис. 1.4, б) или наоборот (рис. 1.4, в). В последнем случае удельная производительность ограничивается скоростью свободного фильтрования, которая зависит от диаметра зерна ионита, вязкости и плотности раствора и достигает $10-15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Для передвижения сорбента устанавливается напорная труба, высота слоя смолы в которой больше, чем в аппарате. Ионит загружается в бункер, опускается по трубе и падает в кольцевую контактную камеру, расположенную между трубой и корпусом аппарата. Затем ионит поднимается противотоком к жидкости вверх и выгружается через кольцевой порог в разгрузочную камеру. Раствор подается в контактную камеру через кольцевой перфорированный коллектор и выводится через дренажное устройство в переливное колено. Рассматриваемый аппарат прост по конструкции и имеет высокий коэффициент использования контактного объема. Однако он очень чувствителен к качеству материала и работает лишь в узком диапазоне его дисперсного состава и разности плотностей твердой и жидкой фаз [8].

На рис. 1.4, б представлена схема пневмопульсационной колонны КНСИР. Внутри колонны установлена центральная напорная труба, в которую под давлением подается ионит. Напорная труба способствует равномерному распределению ионообменной смолы по сечению аппарата и уменьшает продольное перемешивание. Под действием пневматического импульса ионит перемещается в контактной камере и выгружается через кольцевой порог в загрузочную камеру. Раствор подается в контактную камеру через распределитель и отводится через дренажное устройство. В промышленности используются крупногабаритные аппараты типа КНСИР диаметром 2 м. Особенно целесообразно использование этих аппаратов для переработки высококонцентрированных растворов.

Колонна КНСИР работает в узком диапазоне дисперсности ионита и разности плотностей ионита и раствора. К недостаткам этих колонн относятся большая загрузка ионита при невысокой удельной производительности и труднодоступность дренажного устройства.

Непрерывнодействующая противоточная ионообменная установка (НПИУ) служит для проведения в комплексе трех процессов: 1) собственно ионного обмена; 2) регенерации ионита; 3) промывки ионита (экстрагирования регенерирующего вещества — продукта из ионита).

Из практики известно, что соотношение потоков в НПИУ для различных непрерывных стадий процесса должно быть следующим: для собственно ионного обмена $1 : (500 \div 1000)$; для регенерации $1 : 1,5$ и для промывки (экстрагирования) $1 : (1 \div 2)$ [13].

В соответствии с приведенными данными для стадии ионного обмена следует применять поджатый плотный слой, для регенерации — кипящий, а для промывки — придавленный плотный слой.

При создании НПИУ на Кемеровском ПО „Азот” было предложено новое решение проблемы при проведении процесса ионного обмена с организацией трехфазного вихревого слоя на стадиях регенерации и промывки ионита (рис. 1.5) [14].

рис. 1.5. Схема пневматической НПИУ произ-
водительностью 147 м³/ч:

1 — накопительная ячейка; 2, 3 — клапаны;
4 — блок регенерации; 5 — блок экстрагиро-
вания

В табл. 1.1 приведены сравнитель-
ные характеристики работы двух про-
мышленных НПИУ и одной проекти-
руемой установки [13].

Применение трехфазного вихрево-
го кипящего слоя при регенерации и
отмывке позволяет сократить в 2–6
раза расход регенирующего агента
и в 5–50 раз расход воды на промывку
по сравнению с периодическим спосо-
бом производства.

Следует отметить, что НПИУ с трех-
фазным вихревым слоем по организа-
ции движения потоков занимает проме-
жуточное положение между плотным
и кипящими слоями.

Аппараты полунепрерывного действия [5,8,10]. Для аппаратов это
го типа характерно то, что движение ионита и раствора через реакцион-
ную зону происходит поочередно. Установки с аппаратами полунепре-

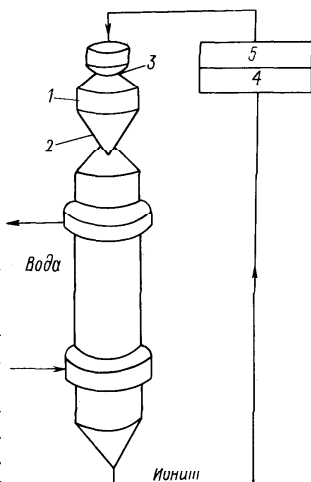


Таблица 1.1. Сравнительные данные по работе НПИУ

Параметры	Предприятия внедрения НПИУ		Проект ГИАП
	1	2	
Производительность, м³/ч	13	147	300
Концентрация ионов железа, мкг-экв/л:			
начальная	До 2 000	До 19 00	До 3 000
конечная	77	По 5	1
Способ ведения стадии:			
ионного обмена		Плотный опускающийся слой	
регенерации и промывки		Трехфазный вихревой кипящий слой	
Объем ионита, м³:			
в колонне	1,0	1,7	5,6
в регенераторе	0,12	0,6	0,6
в экстракторе	0,13	1,0	1,2
Расход, м³/ч:			
воздуха	—	3,9	4,0
воды	0,18	0,28	0,9
Регенирующий агент	13 %-ная HNO ₃	30 %-ная HNO ₃	Кислота
Диаметр аппарата, м	0,4	1,2	1,67

Примечание. 1 — Кемеровское ПО „Азот”; 2 — Ново-Кемеровская ТЭЦ.

рывного действия по схеме и технологическим характеристикам близки к установкам и аппаратам непрерывного действия.

Аппараты полунепрерывного действия обладают положительными свойствами как непрерывнодействующих аппаратов (сравнительно малый расход ионита, высокая степень использования реагентов), так и периодически действующих (возможность реализации высоких нагрузок). Однако они сложны по конструкции, и для их работы необходима полная автоматизация [5].

Удельная производительность аппаратов составляет 100–150 м³/(м² · ч) и ограничена ростом энергозатрат и механической прочностью смолы.

Исследования зависимости величины ВЭТС от скорости и характера движения фаз в противоточных аппаратах с плотным слоем ионита показывают, что незначительные нарушения структуры плотного слоя приводят к увеличению ВЭТС, минимальное значение которой реализуется при проведении процесса в неподвижном слое ионита. По этой причине даже в лучших установках полунепрерывного действия ВЭТС в 1,5–2 раза больше соответствующей величины, полученной для неподвижного слоя, но в то же время примерно на порядок меньше, чем в аппаратах со взвешенным слоем [10].

При замене ионитных фильтров установками полунепрерывного действия экономится примерно 20–50 % капитальных затрат и приблизительно 20–40 % эксплуатационных. Однако аппараты полунепрерывного действия, как правило, работают под давлением, при больших скоростях, имеют много регулирующих клапанов. Для работы этих аппаратов необходимы специальные системы автоматического регулирования. В связи с высокими скоростями и давлениями приходится применять специальные, механически прочные иониты (обычно макропористые) и особые дренажные системы.

1.2.2. Аппараты с разреженным (псевдооживленным, суспендированным) слоем

Аппараты периодического действия [15, 16]. Взвешенный слой может быть создан механическим, пневматическим перемешиванием, вибрацией или пульсацией.

Аппараты с разреженным слоем ионита характеризуются тем, что при подаче раствора снизу со скоростью, превышающей скорость псевдооживления, частицы слоя находятся во взвешенном состоянии. Особенности гидродинамики взвешенного слоя ионита позволяют существенно интенсифицировать процесс массопереноса, если скорость обмена лимитируется внешней диффузией. При этом скорость процесса возрастает в 2–3 раза по сравнению со скоростью в аппарате с неподвижным слоем ионита. Кроме того, псевдооживленный слой позволяет перерабатывать пульпы, илистые растворы и имеет малые гидравлические сопротивления.

Ионообменные аппараты периодического действия, работающие со взвешенным слоем ионита, конструктивно отличаются от аппаратов

с неподвижным слоем только увеличением высоты свободного пространства над слоем неподвижного ионита, так как оптимальные режимы работы взвешенного слоя соответствуют степени расширения слоя в 1,5–2,2 раза. Объемное содержание ионита в таком слое меньше, чем в плотном, и он интенсивно перемешивается как в поперечном, так и в продольном направлениях. Поэтому высота, эквивалентная теоретической ступени, в аппаратах со взвешенным слоем ионита больше, чем в ионитных фильтрах, несмотря на то, что скорость массопереноса в таких аппаратах может быть и выше.

Для переработки растворов и пульп во взвешенном слое используются колонны цилиндрической и конической форм [15]. Применение конических колонн позволяет снизить эффект продольного перемешивания и вынос мелких фракций ионита. Тот же эффект достигается в цилиндрических колоннах, разделенных решетками на секции. Конические колонны имеют корпус в виде усеченного конуса с углом от 7 до 10°. Исходный раствор подается через нижнее распределительное устройство и отводится в верхней части колонны. Ввиду небольших скоростей раствора на выходе из аппарата конические колонны имеют меньшее сепарационное пространство, чем цилиндрические, и не требуют установки ловушек для ионита. Удельная производительность конических аппаратов несколько выше, чем цилиндрических.

К недостаткам аппаратов периодического действия следует отнести большие рабочие объемы, значительный расход реагентов, необходимость подвода к аппарату большого количества коммуникационных линий, сложность автоматизации.

Аппараты непрерывного действия [12, 17, 18]. Аппараты непрерывного действия могут быть как со смешанным и прямоточным движением фаз, так и с противоточным движением фаз. Основным достоинством первых является возможность переработки пульп и легкость их транспортировки не только внутри аппарата, но и в другой аппарат, что важно при организации непрерывного процесса.

Контактные аппараты со смешанным и прямоточным движением фаз не могут обеспечить более одной теоретической ступени контакта. Однако эти аппараты просты по конструкции, в эксплуатации и широко используются в промышленности.

Из аппаратов этого типа наибольшее распространение получил смеситель-отстойник типа „пачук” (рис. 1.6), который представляет собой вертикальный аппарат, снабженный двумя эрлифтами.

Эрлифты служат для перемешивания ионита и раствора, выгрузки ионита и откачки пульпы ионит — раствор на дренажное устройство, с которого ионит снова возвращается в контактную зону, а раствор выводится из аппарата. Объем „пачуков” составляет несколько десятков и сотен кубометров, время пребывания раствора в аппарате — 20–60 мин. Для достижения заданных технологических показателей обычно устанавливают каскад таких аппаратов.

Особое достоинство смесителей-отстойников заключается в способности перерабатывать пульпы любого состава с большой производительностью.

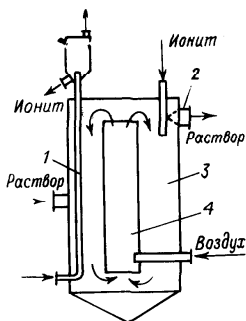


Рис. 1.6. Аппарат со смешанным движением фаз („пачук“):

1 — эрлифт для загрузки ионита; 2 — дренажное устройство; 3 — зона смешения ионита и раствора; 4 — циркуляционный эрлифт

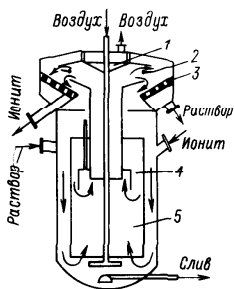


Рис. 1.7. Аппарат с циркулирующим слоем ионита:

1 — отражатель; 2 — зона транспортировки и разделения; 3 — дренажная система; 4 — контактная камера; 5 — зона смешения

Прямоточный аппарат с перемешиваемым или циркулирующим слоем ионита показан на рис. 1.7. На практике такие аппараты соединяют в противоточный каскад, и время пребывания в таком каскаде аппаратов может меняться от десятков минут до десятков часов. Удельная производительность аппаратов достигает $100 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Разновидностью смесителя-отстойника служит ионообменный аппарат с наружными циркуляционными трубами. Он состоит из вертикальной цилиндрической контактной камеры, верхнего отстойника и нижнего распределительного коллектора. Верхняя часть контактной камеры, расположенная в отстойнике большего диаметра, снабжена крышкой и боковыми окнами. В коническом днище отстойника установлены перегородки, образующие карманы для сбора осевшего ионита. Карманы соединены со штуцерами вывода отработанного материала и патрубками наружных циркуляционных труб. Трубы располагаются симметрично вокруг контактной камеры и соединяют ее нижнюю часть с отстойником. При подаче исходного раствора через решетку нижнего распределительного коллектора в контактной камере образуется восходящий поток твердой и жидкой фаз. Достигнув крышки контактной камеры, смесь через боковые окна поступает в кольцевую отстойную зону и расслаивается. Очищенный раствор удаляется из аппарата через штуцер в крышке отстойника, а ионит оседает в его карманах. Небольшая часть смолы направляется на регенерацию, а основная масса через наружные циркуляционные трубы возвращается в нижнюю часть контактной камеры. Для многоступенчатых установок с небольшой мощностью используют пневматические устройства, обеспечивающие периодическое псевдооживление слоя ионита [12].

Прямоточная колонна ПСК-П (рис. 1.8) имеет несколько лучшие показатели, чем смеситель-отстойник. Удельная производительность таких колонн может достигать $70-100 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Ионит подается вниз колонны и движется вверх вместе с восходящим потоком раствора. Для равномерного распределения ионита по сечению колонны устанавливаются распределительные тарелки. В верхней расширяющейся части колонны ионит отделяется от раствора и под действием силы тяжести оседает в желоб и выводится из аппарата. Осветленный раствор выводится из верхней разделительной зоны через сливной желоб.

Пульсационное устройство обеспечивает возвратно-поступательное движение раствора.

Испытания прямоточной пульсационной колонны ПСК-П с тарелками типа КРИМЗ показали, что она обеспечивает удельную производительность $40-150 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при времени пребывания ионита до 30 мин на 1 м высоты колонны [6].

В ряде случаев используют последовательное соединение нескольких прямоточных колонн. Так, прямоточная сорбционная установка с секционирующими перегородками и мешалками для очистки щелочных полиэфиров состоит из двух параллельных колонн, сообщающихся посредством соединительного колена. Внутри колонн на одинаковом расстоянии по высоте установлены секционирующие перегородки с отражательными лопатками. Суспензия последовательно проходит через секции обеих колонн и выводится в сборник-распределитель. Исследования показали, что наиболее равномерное распределение ионита по высоте обеих колонн достигается при частоте вращения мешалок 5 об/с и наклоне отражательных лопаток под углом 30° к образующей конуса.

Прямоточные колонны часто используются в многотоннажном производстве.

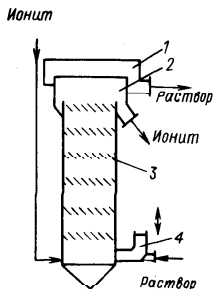
Широкое распространение в промышленности получили также аппараты с противоточным движением фаз.

Эффективность противоточных колонн со взвешенным слоем зависит от времени пребывания частиц ионита в аппарате, равномерности распределения фаз по сечению и их продольного перемешивания. Конструкции аппаратов со взвешенным слоем представлены на рис. 1.9.

Наиболее равномерное распределение раствора и ионита по сечению аппарата достигается секционированием последнего тарелками. На каждой тарелке лежит слой псевдооживленного ионита, толщина которого определяется высотой перетока (рис. 1.9, а) и составляет 4–8 см.

Рис. 1.8. Аппарат со взвешенным слоем ионита при прямоточном движении фаз:

1 — сливной желоб; 2 — зона разделения фаз; 3 — зона смешения ионита и раствора; 4 — пульсационная камера



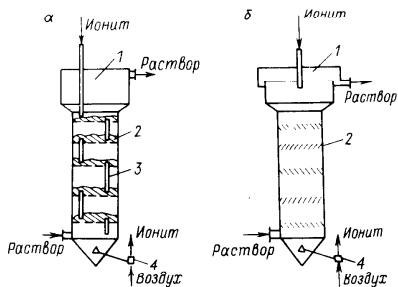


Рис. 1.9. Аппараты со взвешенным слоем ионита при противоточном движении фаз:

а — тарельчатая колонна с переточными стаканами; б — колонна с провальными тарелками; 1 — верхняя разделительная зона; 2 — тарелка; 3 — переточное устройство; 4 — эрлифт

Тарельчатые колонны с переточными стаканами имеют большую, чем колонны типа КДС (колонны без секционирования), удельную производительность [$10-20 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$] и меньшую ВТС. Гидравлическое сопротивление тарельчатых колонн с переточными стаканами невелико. Однако эксплуатация этих колонн затруднительна из-за сложности вывода их на рабочий режим ввиду нестабильности работы перетоков. Для упрощения конструкции колонн и ликвидации трудностей, связанных с использованием переточных устройств, применяются провальные тарелки с большим живым сечением. Колонны с провальными тарелками (рис. 1.9, б) можно эксплуатировать как в режиме свободно падающей ионообменной смолы, так и в режиме обычного псевдоожиженного слоя.

Удельная производительность колонн с провальными тарелками близка к удельной производительности колонн с переточными стаканами.

Улучшить распределение компонентов по сечению аппарата с целью повышения его эффективности можно, подведя дополнительную энергию с помощью механических устройств, пульсации или вибрации сплошной фазы. Однако колонны с механическим устройством сложны по конструкции и в эксплуатации.

Значительно проще и надежнее в работе аппараты с пульсацией сплошной фазы. От обычных тарельчатых колонн пульсационные отличаются лишь наличием устройств для создания возвратно-поступательного движения раствора. При использовании пульсаций в тарельчатых колоннах значительно улучшается работа переточных стаканов. Кроме того, расширяется диапазон рабочих нагрузок по обеим фазам и в некоторых случаях интенсифицируется процесс массопереноса [8].

Ионообменная установка с движущимся слоем смолы за счет пульсации представлена на рис. 1.10 [19]. Установка состоит из двух колонн: сорбционной 1 и регенерационной 2. Псевдоожиженная смола поступает в нижнюю часть сорбционной колонны 1, противоточно контактируя с раствором питания, затем удаляется через клапан 3 и проходит через пульсационные камеры 4 и 5 в колонну регенерации 2. Пульсационные камеры 5 и 7 позволяют улучшить транспортировку смолы между колоннами. В колонне 2 смола регенерируется и через камеру обработки 6 и пульсационную 7 возвращается в сорбционную колонну.

Для сорбции иода предложена конструкция противоточной колонны с двумя псевдооживленными слоями ионита, образованными за счет перфорированной тарелки, установленной в средней части колонны. Анионит, предназначенный для поглощения иода, подается сверху, а псевдоожижающий агент, содержащий свободный иод, подается снизу.

Примером колонн с использованием механических устройств при противоточном движении фаз может служить установка для проведения сиротерм-процесса [20]. Промышленная установка состоит из двух основных аппаратов: сорбционной и регенерационной колонн. Первая имеет диаметр 0,33 м и содержит 11 перфорированных тарелок на расстоянии 0,2 м одна от другой, между которыми размещены лопастные мешалки, смонтированные на одном валу и вращающиеся с частотой 40 об/мин. Смола подается в сорбционную колонну сверху, вода для обессоливания — снизу. Отработанная смола выводится из нижней части сорбционной колонны и эрлифтом подается в верхнюю часть регенерационной колонны. Регенерационная колонна имеет диаметр 0,15 м и содержит 17 перфорированных тарелок на расстоянии 0,15 м одна от другой. Между тарелками так же, как и в сорбционной колонне, установлены мешалки. Производительность промышленной установки — 1000 м³/сутки обессоленной воды с начальным солесодержанием 1340 мг/л.

Интенсификация производства путем замены аппаратуры на более эффективную и производительную, чем действующая в настоящее время, — одна из наиболее важных технологических проблем в ионообменной технологии. Одним из путей является применение пульсационных колонн [21, 22]. В настоящее время в ионообменной технологии используются колонны для сорбции из растворов диаметром до 3,4 м, для сорбции из суспензий — диаметром до 1,5 м, для сорбции и очистки сточных вод — диаметром 3,4 м.

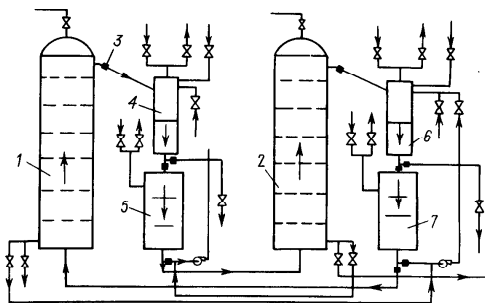


Рис. 1.10. Ионообменная установка с движущимся слоем ионита:

1 — сорбционная колонна; 2 — регенерационная колонна; 3 — клапан; 4, 5, 7 — пульсационные камеры; 6 — камера обработки

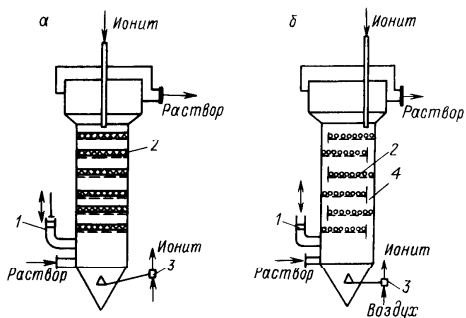


Рис. 1.11. Аппараты с распределительной пульсацией:

а — с транспортной пульсацией; *б* — с шариками на тарелках; 1 — пульсационное устройство; 2 — тарелка; 3 — эрлифт; 4 — переточное устройство

Широкое распространение получили пульсационные колонны ПСК диаметром до 2,4 м и производитель-

ностью $200 \text{ м}^3/\text{ч}$. В противоточных колоннах ПСК с распределительной пульсацией используют режим свободного и стесненного движения твердой фазы. В первом случае объемное содержание ионита в контактной зоне составляет 5–25 %, а время пребывания частиц ионита достигает 2–4 мин на 1 м высоты. Во втором случае объемное содержание ионита — 25–75 %, а время пребывания — 10–15 мин на 1 м высоты.

В колоннах типа ПСК-Т (рис. 1.11, *а*) пульсация применяется для транспортировки фаз и регулирования времени их контакта. Колонна имеет распределительные тарелки типа КРИМЗ, которые задерживают ионит при движении раствора вверх, но пропускают сорбент вниз при изменении направления раствора на нисходящее. При каждой подаче импульса происходит перенос смолы с одной тарелки на другую. Изменяя частоту и амплитуду импульсов, регулируют время пребывания частиц в контактной зоне и объемный поток. Время пребывания может колебаться от 10–20 мин до 10 ч на 1 м высоты при удельной нагрузке по раствору $30\text{--}40 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Максимальная производительность колонн этого типа — $150 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Испытания на колоннах диаметром 2 м и высотой 5 м показали [18], что в процессе сорбции из раствора высота, эквивалентная теоретической ступени, составляет 2,9 м, а удельная нагрузка по раствору — $33 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. При регенерации ионита ВЭТС равнялась 3 м, а удельная производительность уменьшалась до $10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при объемном содержании твердой фазы в зоне контакта 10–20 %.

На рис. 1.11, *б* изображена пульсационная тарельчатая колонна с переточными станками и со слоем металлических шариков на тарелке, пропускающих только раствор.

Насадка типа КРИМЗ представляет собой тарелку со множеством отверстий, прямоугольные сечения которых при соотношении 1 : 2, ограниченные наклонными лопатками на верхней и нижней плоскостях тарелки, создают незамкнутые сопла. Тарелки собирают так, что нижняя представляет собой зеркальное изображение верхней. Размеры отверстий изменяются в зависимости от назначения пульсационной колонны (например, для систем с твердой фазой они могут быть до $100 \times 200 \text{ мм}$).

Рис. 1.12. Конструкция тарелок:

а — насадка КРИМЗ; *б* — насадка ГИАП-1; *в* — насадка ГИАП-2

Насадка КРИМЗ и ее варианты показаны на рис. 1.12.

Однако тарелки типа КРИМЗ имеют большое свободное сечение и в недостаточной мере обеспечивают секционирование контактной зоны аппаратов, вследствие чего в пульсационных колоннах типа ПСК и ПСК-Т осуществляется значительное продольное перемешивание. Поэтому в последнее время получают развитие секционированные колонны с плотным слоем ионита на тарелках. Элемент тарельчатой пульсационной колонны, секционированной коническими перегородками приведен в [8].

Элемент колонны с наклонными секционирующими перегородками представлен на рис. 1.13.

В верхней части наклонной перегородки 1, в месте стыка с корпусом, предусмотрено переточное окно 2 для прохода жидкой фазы из нижней контактной камеры (зоны). Для перемещения твердой фазы в нижележащую контактную зону в нижней части наклонной перегородки предусмотрено перегрузочное окно 4. Верхнее окно 2 закрыто козырьком 5, который отклоняет поток жидкости к центру аппарата и способствует образованию интенсивного вертикального кольцевого вихря в средней зоне контактной секции. В верхней зоне контактной секции, под перегрузочным окном 4, происходит осветление жидкости, а в нижней зоне, над перегрузочным окном, — осаждение частиц ионита и образование плотного слоя. В нижней части наклонная перегородка имеет горизонтальный участок 7 с дополнительными перегрузочными окнами 3 для твердой фазы. Поток жидкости регулируется с помощью заслонки 6.

В связи с широким использованием пульсационных колонн определенный интерес представляют данные по исследованию механической прочности сорбентов [23].

В табл. 1.2 приведены данные по фракционному составу ряда ионитов при использовании их в пульсационных колоннах с насадкой КРИМЗ при аэролифтной выгрузке и транспортировке.

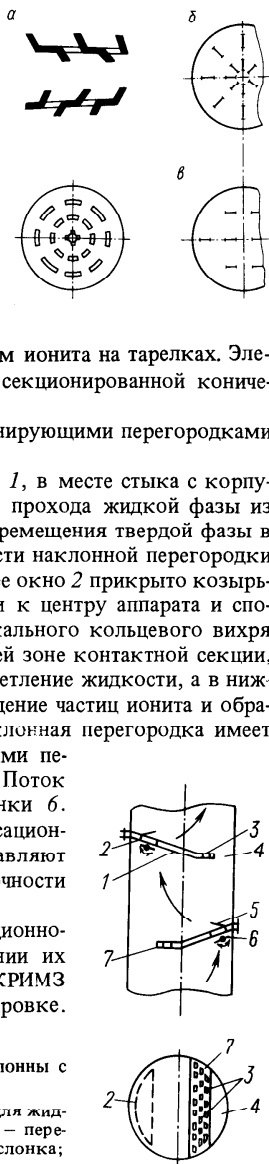


Рис. 1.13. Элемент тарельчатой пульсационной колонны с наклонными перегородками:

1 — наклонная перегородка; 2 — проходное окно для жидкости; 3 — дополнительное перегрузочное окно; 4 — перегрузочное окно для ионита; 5 — козырек; 6 — заслонка; 7 — горизонтальный участок наклонной перегородки

Таблица 1. 2. Фракционный состав ионитов до и после испытаний на истираемость в пульсационных колоннах

Сорбент	Фракция, мм	Содержание фракции, %		Число циклов	Убыль крутой фракции, %
		исходное	конечное		
КУ-2-8	1,0	10,0	10,0	43 200	0
	0,7-1,0	40,0	40,0		
	0,5-0,7	30,0	30,0		
КУ-1	0,5	20,0	20,0	27 000	9,7
	1,3	47,3	42,7		
	1,0-1,3	26,4	26,4		
	0,7-1,0	11,5	12,1		
	0,5-0,7	5,2	6,8		
АН-1	0,25-0,5	9,6	12,0	16 400	3,5
	1,0	48,9	47,2		
	0,7-1,0	18,7	16,7		
	0,5-0,7	24,6	27,4		
ЭДЭ 10П	0,5	7,8	8,7	7 400	40,3
	1,3	24,8	14,8		
	1,0-1,3	38,8	26,0		
	0,7-1,0	24,8	15,8		
	0,5-0,7	4,7	9,8		
	0,5	6,9	33,6		

Представленные результаты показывают, что потери сорбентов за счет истирания при эксплуатации в пульсационных колоннах с насадкой КРИМЗ незначительны для таких смол, как КУ-2-8, АН-1 и совершенно недопустимы для ЭДЭ-10П.

Ионообменные материалы выпускаются отечественной промышленностью не только в виде гранулированных ионитов, но в форме ионообменных волокон и тканей. В последнее время все шире применяются аппараты, в которых в качестве ионообменных материалов используется бесконечная ионообменная лента [12]. В таких аппаратах ионообменная лента, огибающая группу приводных, несущих и направляющих роликов, орошается исходным раствором, который после капиллярного контакта с волокнами ленты очищается и собирается в нижележащих поддонах. Регенерация ленты осуществляется в электродиализных камерах, расположенных на вертикальных участках траектории движения ленты. Аппараты такого типа находят применение в производстве с небольшой производительностью и высокими требованиями к качеству очистки жидкостей.

На основании анализа различных конструкций ионообменных аппаратов можно выделить следующие основные тенденции их развития:

- разделение контактной зоны на секции с целью снижения продольного перемешивания фаз;
- применение эффективных методов разделения фаз при переходе из одной секции в другую;
- организация развитого гидродинамического режима с целью равномерного распределения фаз, устранения застойных зон и других видов локальной неравномерности процесса;

- реализация по возможности плотного противоточного движения ионообменной смолы и в связи с этим развитие секционных и камерных аппаратов с плотным слоем ионита на тарелках;
- широкое распространение аппаратов, конструкция которых разработана с учетом специфических свойств исходного сырья и продуктов.

Г л а в а 2

ХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ

2.1. РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА

Для анализа процессов ионного обмена необходимы данные о равновесии. В практических расчетах используют изотермы типа Фрейндлиха и Ленгмюра. Наиболее распространенной формой представления данных по ионообменному равновесию является изотерма Никольского:

$$\frac{\bar{N}_i^{1/z_i}}{(1 - \bar{N}_i)^{1/z_j}} = \tilde{K}_{ij} \frac{N_i^{1/z_i}}{(1 - N_i)^{1/z_j}}. \quad (2.1)$$

Здесь \bar{N}_i — мольная доля вытесняющего иона i в ионите; N_i — мольная доля вытесняющего иона i в растворе; \tilde{K}_{ij} — безразмерная константа равновесия; z_i , z_j — заряды вытесняющего i и вытесняемого j иона.

Константа \tilde{K}_{ij} может быть представлена в виде:

$$\tilde{K}_{ij} = K_{ij} \left(\frac{c_0}{a_0} \right)^{\frac{z_j - z_i}{z_i z_j}}, \quad (2.2)$$

где a_0 — емкость ионита; c_0 — начальная концентрация ионов в растворе; K_{ij} — концентрационная константа обмена.

При использовании сильнодиссоциирующих ионитов процессы поглощения осуществляются обычно при выпуклой изотерме сорбции, а процессы регенерации — при вогнутой изотерме сорбции целевого иона. Регенерация сильнодиссоциирующих ионитов в случае поглощения двух- и трехзарядных ионов может быть осуществлена при высоких концентрациях регенеранта.

Условие образования выпуклой изотермы сорбции при обмене разновалентных ионов можно получить из уравнения (2.2):

$$c_{кр} = a_0 K_{ij} \frac{z_i z_j}{z_i - z_j}.$$

Если $z_i > z_j$, то условие образования выпуклой изотермы определяет неравенством $c_0 < c_{кр}$, а при $z_i < z_j$ — условием $c_0 > c_{кр}$.

Результаты работы [24] показывают, что использование слабокислотных ионитов позволяет проводить процесс сорбции и регенерации при

Таблица 2.1 Константы обмена ионов щелочных и щелочноземельных металлов на ион водорода [25]

Ион	КУ-2-2	КУ-2-4	КУ-2-12	КУ-2-16	КУ-2-20	КУ-2 *
Li ⁺	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Na ⁺	1,5	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5
K ⁺	1,6	1,7	2,2	2,2	3,3	2,0
Rb ⁺	2,1	2,1	3,0	3,4	4,3	2,3
Cs ⁺	2,5	2,9	3,9	4,5	6,5	3,2
Mg ²⁺	2,1	1,8	1,4	1,0	—	—
Ca ²⁺	3,2	2,0	2,4	2,0	—	—
Sr ²⁺	6,3	3,9	6,0	6,1	—	6,1
Ba ²⁺	8,2	6,4	10,8	10,5	—	10,5

*Промышленный катионит.

Таблица 2.2. Константы обмена ионов цветных металлов на ион водорода на катионите КУ-2-8 [26]

Ион	Концентрационная константа обмена, (г/мл) ^{1/2}	
	при сорбции из азотнокислых растворов	при сорбции из сернокислых растворов
Cu ²⁺	1,2	1,2
Ni ²⁺	1,1	1,2
Zn ²⁺	0,7	1,1

выпуклой изотерме, и тем самым дает возможность сократить расход регенеранта и повысить в нем концентрацию извлекаемого компонента.

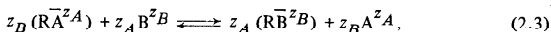
Так, в случае катионита КУ-2 для достижения степени регенерации от ионов Ni²⁺, равной 88%, необходимо 10 удельных объемов регенеранта, в то время как для амфолита с карбоксильными кислотными группами АНКБ-35 достаточно всего 2,8 удельных объемов. При этом кислотность отработанных регенерационных растворов уменьшается от 0,8 до 0,14 н. для АНКБ-35.

В табл. 2.1 и 2.2 представлены значения констант обмена различных ионов на катионите КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола (ДВБ).

Константы обмена ионов Cl⁻ и SO₄²⁻ на анионите АВ-17 в ОН-форме соответственно равны 2,0 и 2,5 [27].

2.2. КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА

Процесс ионного обмена, в основе которого в общем случае лежит достаточно простая химическая реакция двойного обмена



в действительности является сложным многостадийным некаталитическим процессом, протекающим в гетерогенной системе твердое тело — жидкость.

В основе транспортных процессов при ионном обмене лежит диффузионный перенос, который в большинстве случаев и определяет скорость. Однако в отличие от молекулярной сорбции при ионном обмене диффузия, как правило, не присутствует в „чистом” виде, а осложнена рядом факторов, некоторые из которых присущи именно ионообменным процессам. На диффузию оказывают влияние: химическая реакция между противоионами, коионами, фиксированными группами; электро-диффузионный перенос; процессы набухания или сжатия зерен ионита в ходе обмена; структурные изменения ионита при переходе из одной ионной формы в другую.

В теории кинетики ионного обмена необходимо рассмотреть и оценить влияние этих факторов на скорость процесса. Только при таком всестороннем анализе закономерностей ионообменных процессов есть все основания полагать, что теория кинетики ионного обмена перейдет в своем развитии с качественного уровня, еще порой имеющего место, на уровень количественного описания процесса.

При решении разнообразных инженерных задач для ионообменных процессов и аппаратов наиболее сложным и наименее изученным вопросом является правильный учет и выбор математического описания кинетики, формирование кинетической модели. В связи с этим целесообразно проанализировать и сравнить основные кинетические модели ионного обмена с целью классификации и обоснования их использования для решения задач расчета и оптимизации ионообменной аппаратуры.

На стр. 28 представлена часть обобщенной схемы, отражающей классификацию, выбор кинетической модели ионного обмена и иерархический принцип ее разработки для случая внутридиффузионной кинетики [8].

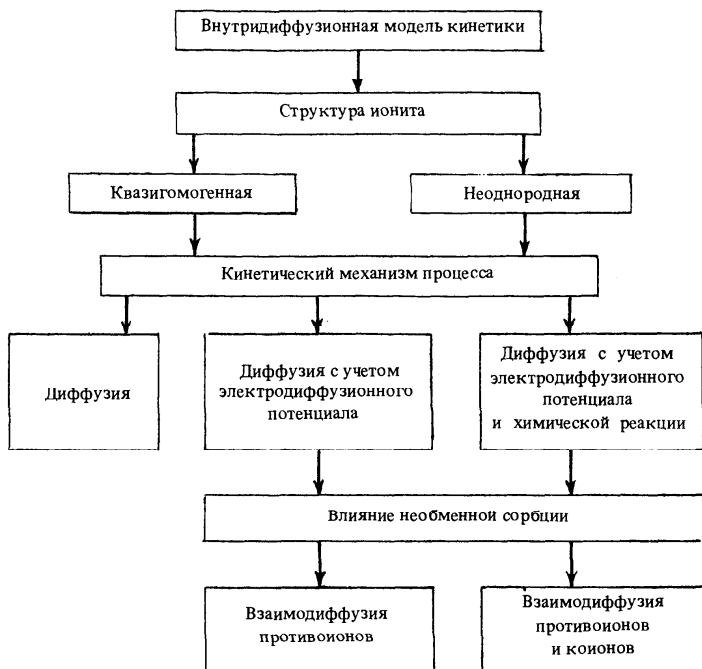
Диффузионный транспорт, играющий важнейшую роль в массообменных процессах, не является исключением и для ионного обмена и составляет основу кинетического механизма большинства ионообменных процессов. Однако следует еще раз обратить внимание на тот важный факт, что в ионном обмене, за исключением простейших случаев (например, изотопный обмен), диффузия в сильной мере осложнена сопутствующими процессами, о которых говорилось выше.

В соответствии с работами [28, 29] для изотермических условий при отсутствии конвективного переноса в системе движущей силой процесса ионного обмена является градиент электрохимического потенциала.

Поток массы \vec{j}_i компонента i

$$\vec{j}_i = -c_i L_i \nabla \tilde{\mu}_i = -c_i L_i \text{grad } \tilde{\mu}_i; \quad (2.4)$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i \mathcal{F} \varphi = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i \mathcal{F} \varphi + p_i V_i; \quad a_i = f_i c_i \quad (2.5)$$



или

$$\bar{J}_i = -D_i^0 \left[\left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right) \nabla c_i + \frac{c_i z_i \mathcal{F}}{RT} \nabla \varphi + \frac{c_i V_i}{RT} \nabla p \right]. \quad (2.6)$$

Здесь $\tilde{\mu}_i$ — электрохимический потенциал; μ_i — химический потенциал; μ_i^0 — стандартный химический потенциал; a_i — активность компонента; f_i — коэффициент активности; z_i — заряд компонента; φ — электрический потенциал фазы; R — газовая постоянная; \mathcal{F} — число Фарадея; T — температура; c_i — концентрация компонента; V_i — парциальный молярный объем; p_i — парциальное давление; L_i — кинетический коэффициент, характеризующий подвижность диффундирующего вещества в диффузионной среде; D_i^0 — коэффициент самодиффузии:

$$D_i^0 = L_i RT. \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) — известное соотношение Эйнштейна, связывающее L_i с коэффициентом самодиффузии D_i^0 .

Следует отметить, что при наличии конвективного переноса в правой части уравнения (2.6) появится дополнительное слагаемое $w_i c_i$ (где w_i — линейная скорость).

Если не учитывать перенос вещества за счет электродиффузионного потенциала и градиента давления, то из уравнения (2.6) нетрудно получить выражение для коэффициента диффузии:

$$D_i = D_i^0 \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right). \quad (2.8)$$

Выражение в скобках в уравнении (2.8) — термодинамический множитель коэффициента диффузии. В случае постоянства коэффициентов активности или для идеальных систем ($f_i = 1$; $D_i = D_i^0$) уравнение (2.6) приводится к виду, известному как первый закон Фика:

$$\vec{J}_i = -D_i \text{grad } c_i. \quad (2.9)$$

Для идеальных систем при учете электродиффузионного переноса из уравнения (2.6) получается соотношение, тождественное уравнению Нернста—Планка:

$$\vec{J}_i = -D_i \left(\text{grad } c_i + \frac{z_i c_i \mathcal{F}}{RT} \text{grad } \varphi \right). \quad (2.10)$$

Для описания процесса переноса уравнение (2.10) решается совместно с уравнением материального баланса:

$$\partial c_i / \partial \tau = -\text{div } \vec{J}_i \quad (2.11)$$

(где τ — время), которое необходимо дополнить соответствующими начальными и граничными условиями, а также уравнением, определяющим распределение потенциала.

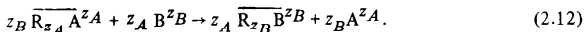
Кроме того, наличие в системе конвективного переноса потребует также рассмотреть соответствующие уравнения гидродинамики.

Полное решение подобной системы уравнений — очень сложная задача. Поэтому при анализе конкретных ионообменных процессов используют упрощающие допущения, например, предполагающие квазигомогенность системы, отсутствие в ней электрического тока, электронейтральность, а также постоянство коэффициентов диффузии в жидкой и твердой фазах и пр.

Для решения внутридиффузионной задачи требуется рассмотрение вопросов, относящихся к структуре ионита: определение пористости, диаметра и длины пор, процентного содержания сшивки и других параметров, которые влияют на кинетику процесса. Поэтому внутридиффузионные модели можно разделить на два типа: модели, предполагающие квазигомогенную структуру зерна ионита, и модели, учитывающие неоднородную структуру ионообменной смолы.

2.2.1. Кинетические модели, описывающие взаимодиффузию ионов в зерне ионита

В работах [29–31] рассматривается процесс ионного обмена, описываемый реакцией вида:



Дополнительные условия для решения уравнения Нернста – Планка (2.10) для $i=A, B$ можно записать в следующем виде:

1) условие электронеutrальности:

$$z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B - \bar{c}_{R_0} - a_0 = \text{const};$$

2) условие отсутствия электрического тока:

$$z_A \vec{J}_A + z_B \vec{J}_B = 0.$$

Тогда уравнение для потока иона А будет иметь вид

$$\vec{J}_A = - \left[\frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A^2 \bar{c}_A + z_B^2 \bar{c}_B)}{z_A^2 \bar{c}_A \bar{D}_A + z_B^2 \bar{c}_B \bar{D}_B} \right] \text{grad } \bar{c}_A = -\bar{D}_{AB} \text{grad } \bar{c}_A, \quad (2.13)$$

где \bar{D}_A, \bar{D}_B – коэффициенты самодиффузии ионов А и В в зерне ионита; \bar{c}_A, \bar{c}_B – концентрации обменивающихся ионов А и В в зерне ионита; \bar{D}_{AB} – коэффициент взаимодиффузии обменивающихся ионов А и В – функция времени и расстояния от центра зерна, так как $\bar{c}_i = f(r, \tau)$; r – радиальная координата.

Подстановка уравнения (2.13) в уравнение неразрывности

$$\partial \bar{c}_i / \partial \tau = -\text{div } \vec{J}_i \quad (2.14)$$

дает следующее дифференциальное уравнение в безразмерных переменных:

$$\frac{\partial y_A}{\partial t} - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \left(\frac{1 + b y_A}{1 + a y_A} \right) \frac{\partial y_A}{\partial \rho} = 0. \quad (2.15)$$

Здесь $y_A = z_A \bar{c}_A / \bar{c}_{R_0}$; $\rho = r/r_0$; $t = \bar{D}_A \tau / r_0^2$; $b = (z_A/z_B) - 1$; $a = (z_A \bar{D}_A / z_B \bar{D}_B) - 1$; \bar{c}_{R_0} – концентрация функциональных групп в ионите, равная емкости смолы a_0 ; r_0 – радиус зерна смолы; t – безразмерное время.

Для ионов с одинаковыми подвижностями и зарядами $a=b$ уравнение (2.15) упрощается:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial \tau} = \bar{D}_i \left(\frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial r} \right). \quad (2.16)$$

Численные решения уравнения (2.15) с применением ЭВМ при начальных и граничных условиях для случая, когда в ионите в первоначальный момент времени содержится только ион А и соблюдается условие $a_0 \bar{V} \ll c_0 V$, где c_0 – начальная концентрация обменивающегося иона в растворе, \bar{V} и V – объем смолы и раствора, были выполнены в работах [31, 32].

Сравнение прямого и обратного обменных процессов выполнено на примере обмена в системе $\text{Li}^+ - \text{H}^+$ в предположении, что $\bar{D}_{\text{H}}/\bar{D}_{\text{Li}} = 10$. Обмен происходит быстрее, если первоначально в ионите находятся более подвижные ионы; время полубмена $\tau_{0,5}$ отличается примерно в два раза, а время, необходимое для обмена на 90 %, – примерно в три раза.

Следует отметить, что Гельферихом на основании теоретического анализа был сделан вывод о том, что на величину коэффициента взаимодиффузии сильное влияние оказывает ион, концентрация которого

в ионите меньше. Это положение было подтверждено экспериментальными исследованиями [32, 33].

В работе [34] осуществлена экспериментальная проверка теории внутридиффузионной кинетики с учетом электродиффузионного потенциала. Для проверки были использованы следующие системы: обмен $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ и $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ на катионите КУ-2-8 в зависимости от концентрации раствора; обмен $\text{R}\overline{\text{H}}^+ + 0,25 \text{ н. раствор NaCl}$ на смоле КУ-2 с различной степенью сшивки, а также процессы обмена $\text{RH}^+ + \text{K}^+$, $\text{RK}^+ + \text{H}^+$; $\text{RH}^+ + \text{Li}^+$, $\text{RLi}^+ + \text{H}^+$; $\text{RNa}^+ + \text{K}^+$, $\text{RNa}^+ + \text{Ca}^{2+}$, $\text{RNa}^+ + \text{Mg}^{2+}$ на смоле КУ-2-8, приведенной в контакт с 0,25 н. растворами соответствующих хлоридов. Несмотря на имеющиеся отдельные отклонения, был подтвержден важный вывод теории о том, что при внутридиффузионной кинетике скорость обмена больше, если в ионите первоначально находится более подвижный ион. Отсутствие количественного совпадения для пары $\text{H}^+ - \text{Li}^+$ авторы работы объясняют влиянием внешней диффузии, что приводит к меньшей разнице скоростей прямого и обратного обмена, чем предполагается теория „листой” гелевой кинетики.

В работе [35] был рассмотрен вопрос о влиянии концентрации и заряда коиона на взаимодействия диффузионный коэффициент. При этом было выведено дифференциальное уравнение для потоков обменивающихся ионов с учетом влияния коина.

Условие электронейтральности:

$$\bar{c}_A + \bar{c}_B = a_0 + \bar{c}_X. \quad (2.17)$$

Условие отсутствия электрического тока:

$$\vec{J}_A + \vec{J}_B = \vec{J}_X. \quad (2.18)$$

Условие электронейтральности (2.17) отличается от аналогичного условия, предложенного Гельферихом, включением концентрации коионов, $\bar{c}_X = \text{const}$.

С использованием уравнения Нернста—Планка (2.10) для $i = A, B, X$ и условий (2.17), (2.18) получено дифференциальное уравнение

$$\vec{J}_A = - \left[\frac{\bar{D}_A \{ \bar{D}_X z_X \bar{c}_X + \bar{D}_B (z_B \bar{c}_B + z_A \bar{c}_A) \}}{D_X z_X \bar{c}_X + D_A z_A \bar{c}_A + \bar{D}_B z_B \bar{c}_B} \right] \text{grad } \bar{c}_A, \quad (2.19)$$

где выражение, стоящее в квадратных скобках, является коэффициентом взаимодействия \bar{D}_{ABX} ; A, B — обменивающиеся ионы; X — коион.

В работе рассмотрено также влияние коиона на процесс взаимодействия диффузии на примере квазистационарного переноса через ионообменную мембрану.

Рассмотрим на примере влияние коиона на взаимодействия диффузионный коэффициент. Пусть $\bar{D}_B = 10\bar{D}_A$, $\bar{D}_X = 5\bar{D}_A$, $\bar{c}_X = 0,1a_0$, $\bar{c}_A + \bar{c}_B = 1$, $z_A = z_B = z_X = 1$. Тогда без учета влияния концентрации коиона при $c_A = 0$, $\bar{D}_{\text{эфф}} = \bar{D}_A$; $\bar{c}_B = 1$, $\bar{D}_{\text{эфф}} = 10\bar{D}_A$ и с учетом влияния концентрации коиона при $c_A = 0$, $\bar{D}_{\text{эфф}} = \bar{D}_A$; $\bar{c}_B = 1$, $\bar{D}_{\text{эфф}} = 7\bar{D}_A$.

Наличие коиона в смоле как бы нивелирует различие в подвижностях противоионов. В случае нестационарных процессов пренебречь градиентом концентрации коионов нельзя. В фазе смолы будет происходить изменение концентрации коионов по радиусу зерна, что, в свою очередь, будет либо тормозить процесс переноса противоионов (если будет наблюдаться увеличение эффективного коэффициента диффузии по мере протекания обмена), либо, наоборот, ускорять его при обратном изменении коэффициента взаимодиффузии.

Некоторые модификации рассмотренной выше модели были даны в работе [36], в которой при аналогичных рассуждениях были получены дифференциальные уравнения для потоков трех видов обменивающихся ионов, при этом использовались следующие дополнительные условия: $z_A = z_B = z_D = z_X$; $\bar{c}_A + \bar{c}_B + \bar{c}_D = a_0$; $\bar{J}_A + \bar{J}_B + \bar{J}_D = \bar{J}_X = 0$.

Главным достоинством теории Гельфериха является то, что она позволяет по известным коэффициентам самодиффузии обменивающихся ионов рассчитать кинетическую кривую как прямого, так и обратного процессов, в то время как теория, не учитывающая электродиффузионный потенциал (на основе закона Фика), позволяет осуществить это только с помощью экспериментально определенных усредненных коэффициентов взаимодиффузии, различных для прямого и обратного процессов.

Дальнейшее теоретическое исследование влияния коиона на кинетику процесса ионного обмена выполнено авторами работы [37]. Была получена следующая система уравнений в безразмерных переменных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_A}{\partial t} &= \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{\rho (1 + b_A y_A + a_X y_X) \frac{\partial y_A}{\partial \rho} + \rho^2 \frac{z_A}{z_B} (\lambda - 1) y_A \frac{\partial y_X}{\partial \rho}}{1 + a_A y_A + a_X y_X} \right]; \\ \frac{\partial y_X}{\partial t} &= \frac{\lambda}{\alpha \rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{\rho^2 \frac{z_A}{z_B} (\alpha - 1) y_X \frac{\partial y_A}{\partial \rho} + \rho^2 (1 + a_A y_A + b_X y_X) \frac{\partial y_X}{\partial \rho}}{1 + a_A y_A + a_X y_X} \right]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Здесь $y_i = \bar{c}_i / a_0$; $a_A = (z_A / z_B) a - 1$; $a_X = (z_X / z_B) \lambda + 1$; $a = \bar{D}_A / \bar{D}_B$; $b_A = (z_A / z_B) - 1$; $b_X = (z_X / z_B) + 1$; $\lambda = \bar{D}_X / \bar{D}_B$; $\rho = r / r_0$; $t = D_A \tau / r_0^2$.

Система уравнений (2.20) была численно реализована на ЭВМ при следующих начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} y_A &= 1, y_X = 0, t = 0; \\ y_A &= 0, y_X = y_{X_0} = q' / q'', \rho = 1; \\ \partial y_A / \partial \rho &= \partial y_X / \partial \rho = 0, \rho = 0, \end{aligned}$$

где q' — равновесная концентрация электролита в фазе смолы; q'' — полная емкость смолы.

Когда $\lambda > \alpha$, проникновение коиона в зерно может быть незначительным при $y_{X_0} < 0,05$, однако им нельзя пренебрегать при $y_{X_0} > 0,1$ и $\lambda / \alpha > 10$.

2.2.2. Кинетические модели взаимодиффузии ионов с учетом химических взаимодействий в зерне ионита

В работе [38] рассматривается необратимая мгновенно протекающая реакция комплексобразования на слабокислотном катионите. Предполагается, что в ионите в первоначальный момент времени содержится только ион А и выполняется условие $a_0 \bar{V} \ll c_0 V$. Особенностью такого процесса является участие коиона в диффузионных процессах в фазе ионита.

Условия электронейтральности и отсутствия электрического тока соответствуют следующим уравнениям:

$$z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B + z_X \bar{c}_X = 0; \quad z_A \vec{J}_A + z_B \vec{J}_B + z_X \vec{J}_X = 0. \quad (2.21)$$

Уравнение материального баланса записывается в виде

$$\partial(q_j + \bar{c}_j) / \partial \tau = - \operatorname{div} \vec{J}_j, \quad (2.22)$$

где q_j — концентрация иона j , связанного с фиксированными группами смолы; $i = A, B, X$; $j = A, B$.

Комбинация уравнений (2.9), (2.21), (2.22) позволяет получить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(q_B + \bar{c}_B)}{\partial t} &= \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \left(\bar{D}_{B_1} \frac{\partial \bar{c}_B}{\partial \rho} + \bar{D}_{B_2} \frac{\partial \bar{c}_X}{\partial \rho} \right) \right]; \\ \frac{\partial \bar{c}_X}{\partial t} &= \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \left(\bar{D}_{X_1} \frac{\partial \bar{c}_B}{\partial \rho} + \bar{D}_{X_2} \frac{\partial \bar{c}_X}{\partial \rho} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Здесь $\bar{D}_{i,1,2}$ — эффективные коэффициенты диффузии; $t = \bar{D}_0 \tau / r_0^2$; $\rho = r / r_0$; \bar{D}_0 — масштабный множитель;

$$\bar{D}_{B_1} = \frac{\bar{D}_B [z_B (z_B - z_A) \bar{c}_B \bar{n}_A + z_X (z_X \bar{n}_X - z_A \bar{n}_A) \bar{c}_X]}{\bar{D}_0 Q};$$

$$\bar{D}_{B_2} = \frac{\bar{D}_B (\bar{D}_A - \bar{D}_X) z_X z_B \bar{c}_B}{\bar{D}_0 Q};$$

$$\bar{D}_{X_1} = \frac{\bar{D}_X (\bar{D}_A - \bar{D}_B) z_X z_B \bar{c}_X}{\bar{D}_0 Q};$$

$$\bar{D}_{X_2} = \frac{\bar{D}_X [z_B (z_B \bar{D}_B - z_A \bar{D}_A) \bar{c}_B + z_X (z_X - z_A) \bar{c}_X \bar{D}_A]}{\bar{D}_0 Q};$$

$$Q = z_B (z_B \bar{D}_B - z_A \bar{D}_A) \bar{c}_B + z_X (z_X \bar{D}_X - z_A \bar{D}_A) \bar{c}_X.$$

Связь между q_B и \bar{c}_B выражается равновесным соотношением, и, если константа устойчивости комплекса $\bar{R}-\bar{B}$ велика, можно принять

в качестве такового прямоугольную изотерму:

$$q_B = a_0 \text{ при } \bar{c}_B > 0; \quad q_B = 0 \text{ при } \bar{c}_B = 0, \quad (2.24)$$

где a_0 — емкость ионита в В-форме.

Таким образом, условие (2.24) в неявной форме предполагает движущуюся границу, разделяющую отработанную зону в виде комплекса иона В с функциональными группами ионита, и неотработанную, в которой ионит находится в первоначальной форме.

Система уравнений (2.23) не была решена в полной постановке [38]. Приближенная формула для нахождения степени завершения процесса F была получена авторами методом интегральных соотношений:

$$F(t) = 1 - (1 - \delta)^2 \approx 3\delta \approx 6(bt)^{1/2}. \quad (2.25)$$

Здесь δ — положение резкой границы обмена, $\delta = 2(bt)^{1/2}$;

$$b = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_B - z_X)}{2(z_A \bar{D}_B - z_X \bar{D}_A) a_0}.$$

Формула (2.25) справедлива для $F \leq 0,6$ при $\delta < 0,2$ и экспериментально была качественно проверена по данным, полученным при образовании комплексов Ni^{2+} на ионите ВПК.

В дальнейшем авторами [39] была выполнена количественная проверка уравнения (2.25) для случая обмена ионов Ag^+ на ионите ВПК в Na-форме, при котором изотерма близка к прямоугольной.

Удобное для проведения расчетов кинетической кривой уравнение можно получить из формулы (2.25):

$$F = 3 \left(2 \frac{\bar{D}_{\text{эфф}} \tau c_0}{r_0^2 a_0} \right)^{0,5}, \quad (2.26)$$

где $\bar{D}_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии:

$$\bar{D}_{\text{эфф}} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_B - z_X)}{z_A \bar{D}_B - z_X \bar{D}_A}.$$

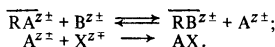
Расчеты были выполнены при значениях: $\bar{D}_{\text{Ag}} = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $\bar{D}_{\text{Na}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $r_0 = 0,40 \text{ мм}$; $c_0 = 0,06 \text{ моль/л}$; $a_0/c_0 = 25$; $A = \text{Na}^+$, $B = \text{Ag}^+$, $X = \text{NO}_3^-$.

В результате расчета, проведенного по уравнению (2.26), для начального линейного участка кинетической кривой найдено $F/\sqrt{\tau} = 0,024$ [39], а из экспериментального измерения скорости обмена $\text{RNa} - \text{Ag}$ в проточной ячейке с тонким слоем винилипиридинкарбоксильного ионита (ВПК) величина $F/\sqrt{\tau} = 0,022$ [40].

Проведенное сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало, что предложенный вариант расчета кинетики сорбции и десорбции [41] может быть использован для исследования кинетики ионного обмена в комплексообразующих ионитах.

В работе [42] рассматривается необратимая мгновенно протекающая реакция с образованием продукта AX. Однако в отличие от рассмотрен-

ного выше случая реакция протекает в две стадии с образованием диссоциированного соединения $R-B^{z\pm}$. Процесс обмена можно представить в виде следующей схемы:



Предполагается также, что при большой величине степени завершения процесса F происходит заметное необменное поглощение электролита, при котором коион $X^{z\mp}$ проникает в зерно ионита и вступает в химическую реакцию с ионами $A^{z\pm}$.

Условия электронейтральности и отсутствия электрического тока, записанные для эквивалентных концентраций:

$$\begin{array}{ll} \bar{c}_A + \bar{c}_B = a_0, & 0 \leq r \leq r_c; \\ \bar{c}_B = a_0 + \bar{c}_X, & r_c \leq r \leq r_0; \\ \bar{c}_A = \bar{c}_X = 0, & r = r_c; \\ \bar{J}_A + \bar{J}_B = 0, & 0 \leq r \leq r_c; \\ \bar{J}_B = \bar{J}_X, & r_c \leq r \leq r_0; \\ \bar{J}_A = -\bar{J}_X, & r = r_0; \end{array} \quad (2.28)$$

где r_c — положение реакционной границы.

На рис. 2.1 показаны концентрационные профили для двух зон.

При использовании уравнения Нернста—Планка (2.10) для $i = A, B, X$, уравнения неразрывности (2.14) и условий (2.28) была получена система уравнений следующего вида:

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial y_A}{\partial t} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \frac{b}{1 + (b-1)y_A} \frac{\partial y_A}{\partial \rho} \right]; & 0 \leq \rho \leq \rho_c; \\ \frac{\partial y_X}{\partial t} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \frac{b'(2y_X + 1)}{(b' + 1)y_X + 1} \frac{\partial y_X}{\partial \rho} \right], & \rho_c \leq \rho \leq 1. \end{array} \quad (2.29)$$

Здесь $y_A = \bar{c}_A/a_0$; $y_X = \bar{c}_X/a_0$; $\rho = r/r_0$; $\rho_c = r_c/r_0$; $b = \bar{D}_A/\bar{D}_B$; $b' = \bar{D}_X/\bar{D}_B$; $t = D_B \tau / r_0^2$.

Начальные и граничные условия и условие ограниченности в центре:

$$\begin{array}{ll} y_A = 1, y_X = 0, & t = 0; \\ y_X = y_X^0 = \bar{c}^0/a_0, & \rho = 1; \\ y_A = y_X = 0, & \rho = \rho_c; \\ \bar{J}_A = -\bar{J}_X, & \rho = \rho_c; \\ \partial y_A / \partial \rho = 0, & \rho = 0, \end{array} \quad (2.30)$$

где \bar{c}^0 — концентрация электролита на поверхности зерна смолы, равновесная с концентрацией в растворе.

Степень завершения процесса определяется по формуле:

$$F = 1 - 3 \int_0^1 y_A \rho^2 d\rho.$$

На основании численных расчетов с использованием уравнений (2.29), (2.30) можно сделать следующие выводы: если b уменьшается,

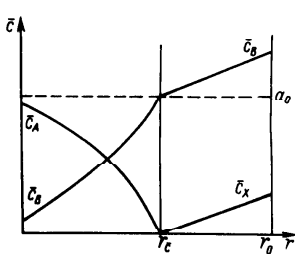


Рис. 2.1. Расчетно-концентрационные профили в зерне ионита

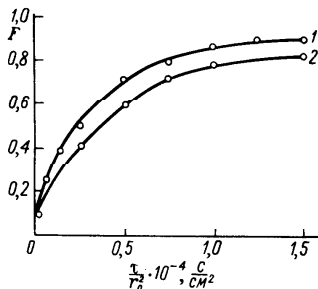


Рис. 2.2. Экспериментальные и теоретические кривые ионного обмена:

1 — с учетом химической реакции; дауэкс 50W X 4 — 1,5 н. раствор NaOH; 2 — без учета химической реакции; дауэкс 50W X 4 — 1,5 н. раствор NaCl

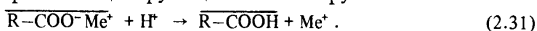
b' , y_X^0 увеличиваются, то коион глубже проникает в зерно ионита, при этом скорость ионного обмена возрастает; при $b < 1$ и $b' > 1$ реакция значительно влияет на скорость процесса; при $b > 10$ и $b' < 1$ влиянием реакции можно пренебречь.

Экспериментальные результаты были получены для систем: NaOH, NaCl — дийон SK, дауэкс 50W (катиониты в H-форме) и HCl — дийон SA 10A (анионит в CH_3OO -форме), и представлены на рис. 2.2.

Влияние реакции на скорость ионного обмена значительно, когда y_X^0 является большой величиной из-за низкой степени поперечной сшивки и высокой концентрации раствора.

Частным случаем изложенного выше варианта служит математическое описание внутридиффузионного процесса с мгновенно протекающей химической реакцией, предложенное Гельферихом [30] и в работе [43]. Предполагалось, что реакция коиона X и иона A имеет место только на границе раздела фаз смола — раствор, т. е. не происходит необменного поглощения электролита, $y_X^0 = 0$.

В работе [44] представлена кинетическая модель регенерации слабо-кислотных катионитов различными кислотами. В результате обмена протекает реакция протонизации функциональных групп:



Математическая модель включает следующие соотношения:

1) уравнение, описывающее концентрационное поле ионов H^+ в зерне ионита:

$$\frac{\partial \bar{c}_H}{\partial \tau} = \frac{\bar{D}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \bar{c}_H}{\partial r} \right) - \frac{\partial q_H}{\partial \tau} - \frac{\partial \bar{c}_s}{\partial \tau}, \quad (2.32)$$

где \bar{c}_H — концентрация „свободных” ионов H^+ в зерне ионита; q_H — концентрация ионов H^+ , связанных с функциональными группами; \bar{c}_s — концентрация недиссоциированной кислоты в зерне ионита;

2) уравнение ионообменного равновесия на функциональных группах в виде изотермы Ленгмюра:

$$q_H = a_0 \frac{\bar{c}_H}{\bar{c}_H + K_L}, \quad (2.33)$$

где K_L – равновесная константа;

3) уравнение диссоциации одноосновной кислоты в форме закона действующих масс:

$$K_c = \bar{c}_H \cdot \bar{c}_X / \bar{c}_S, \quad (2.34)$$

где K_c – константа диссоциации.

В результате преобразования уравнений (2.32) – (2.34) при допущении, что $\bar{c}_H = \bar{c}_X$, получается уравнение для концентрационного поля иона H^+ в виде

$$\frac{\partial \bar{c}_H}{\partial \tau} = \frac{\bar{D}}{1 + \frac{a_0 K_L}{(\bar{c}_H + K_L)^2} + \frac{2 \bar{c}_H}{K_c}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \bar{c}_H}{\partial r} \right). \quad (2.35)$$

Уравнение (2.35) с соответствующими начальными и граничными условиями использовалось для расчета кинетики регенерации карбоксильного катионита соляной, уксусной и угольной кислотами [44].

Предложенную модель можно лишь условно отнести к моделям, описывающим взаимодиффузию ионов в процессе регенерации ионита, поскольку она не учитывает электродиффузионный потенциал и перенос в зерно коиона, т. е. те факторы, которые в значительной степени влияют на кинетику ионного обмена. Кроме того, допущение $\bar{c}_H = \bar{c}_X$, используемое для замыкания уравнений кинетики, не является детально обоснованным.

В работе [45] рассматривается ионный обмен с обратимой химической реакцией, когда противоионы образуют с функциональными группами ионита устойчивые комплексы. Анализ процесса выполнен с учетом влияния коиона.

Диффузионные потоки ионов А, В и коиона Х описываются уравнением Нернста–Планка (2.10).

Условия отсутствия электрического тока и электронейтральности имеют следующий вид:

$$\sum z_i \vec{J}_i = 0, \quad i = A, B, X; \quad (2.36)$$

$$\sum z_i (q_i + \bar{c}_i) = a_0. \quad (2.37)$$

Здесь \bar{c}_i и q_i – концентрации свободных ионов и ионных пар, образованных ионами i -го сорта и фиксированными группами, $q_X = 0$.

Связь между концентрациями \bar{c}_i и q_i определяется из условия равновесия реакции, сопутствующей ионному обмену. Для однозарядных

ионов это условие можно записать в виде

$$K_i q_i = \bar{c}_i (a_0 - q_A - q_B), \quad i = A, B, \quad (2.38)$$

где K_A и K_B — константы нестойкости соединений \overline{RA} и \overline{RB} .

Концентрация свободных активных центров \bar{c}_R связана с концентрациями q_A и q_B соотношением

$$\bar{c}_R + q_A + q_B = a_0. \quad (2.39)$$

Из уравнений (2.36) — (2.39) нетрудно показать, что

$$\bar{c}_A + \bar{c}_B = \bar{c}_X + \bar{c}_R.$$

Отсюда следует, что концентрация несвязанных (свободных) ионов А и В в ионообменнике обусловлена как диссоциацией соединений, образованных этими ионами с функциональными группами, так и необменной сорбцией.

Уравнение неразрывности для рассматриваемого типа ионообменного процесса будет иметь следующий вид:

$$\partial(q_i + \bar{c}_i)/\partial\tau = -\operatorname{div} \vec{J}_i; \quad i = A, B, X \text{ и } q_X = 0. \quad (2.40)$$

Ограничиваясь случаем однозарядных ионов [41], уравнение (2.40) можно записать в виде системы двух нелинейных уравнений диффузионного типа:

$$\frac{\partial(q_i + \bar{c}_i)}{\partial\tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\bar{D}_{iA} \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial r} + \bar{D}_{iB} \frac{\partial \bar{c}_B}{\partial r} \right) \right], \quad i = A, B, \quad (2.41)$$

где \bar{c}_A и \bar{c}_B — концентрации свободных ионов А и В в ионите; q_A и q_B — концентрации комплексов \overline{RA} и \overline{RB} .

В данном случае аналогом коэффициента взаимодиффузии является матрица $\|\bar{D}\|$. Ее элементы \bar{D}_{ij} зависят как от параметров системы (индивидуальных коэффициентов диффузии противоионов \bar{D}_A и \bar{D}_B и коиона \bar{D}_X , констант диссоциации комплексов ионов А, В с функциональными группами R ионита, K_A и K_B , полной обменной емкости a_0), так и от концентрации обменивающихся противоионов:

$$\bar{D}_{ij} = \frac{\bar{D}_i}{\bar{D}_0} \left\{ \delta_{ij} + \frac{\bar{c}_i [\bar{D}_X (1 + a_0 f^2/K) - \bar{D}_j]}{\bar{c}_A (\bar{D}_A + \bar{D}_X) + \bar{c}_B (\bar{D}_B + \bar{D}_X) + a_0 \bar{D}_X f} \right\},$$

$$i, j = A, B. \quad (2.42)$$

Здесь $f = K_A K_B / (K_A K_B + \bar{c}_A K_B + \bar{c}_B K_A)$; \bar{D}_0 — масштаб измерения \bar{D}_i ; δ_{ij} — символ Кронекера.

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} \bar{c}_A(r, 0) &= \bar{c}_{A_0}, & \left. \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, \quad i = A, B, & \bar{c}_B(r, 0) &= 0; \\ \bar{c}_A(r_0, \tau) &= 0, & & & \bar{c}_B(r_0, \tau) &= c_0. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Система уравнений (2.41), (2.42) при начальных и граничных условиях (2.43) была реализована на ЭВМ для трех вариантов отношения

коэффициентов диффузии ионов А и В: $(\bar{D}_A/\bar{D}_B) = 10; 1,0; 0,1$, и при постоянном значении коэффициента диффузии коиона, равном $\bar{D}_X = 0,1$. Отношение констант диссоциации комплексов K_A/K_B изменяли в пределах 100–0,01.

Рассчитанные кинетические кривые [41] дают представление о влиянии отношения констант диссоциации комплексов RA и RB на скорость обмена при различных отношениях подвижностей сорбируемого и десорбируемого ионов. При выпуклой изотерме на скорость обмена преимущественно влияет подвижность вытесняющего иона В, при вогнутой — вытесняемого иона А.

Необходимо учитывать, что полученный теоретический вывод о параллельном уменьшении скорости обмена и селективности относится к случаю, когда степень диссоциации ионита очень мала и массоперенос осуществляется благодаря присутствию в ионите неэквивалентно поглощенного электролита. Если массоперенос происходит по другому механизму, скажем, путем взаимодиффузии нелокализованных противоионов, то уменьшение селективности может сопровождаться ускорением процесса обмена [41]. Сравнивая последовательности изменения скорости и селективности при изучении хлорсульфатного обмена на анионообменных смолах разной основности, авторы работы [46] установили, что селективность обмена растет в направлении от высокоосновных к низкоосновным анионитам, а скорость падает.

Качественное подтверждение приведенной выше модели было получено в работе [47] при исследовании прямого и обратного процессов обмена ионов: $Ni^{2+} - Zn^{2+}$, $Ni^{2+} - Na^{2+}$, $Ni^{2+} - H^{+}$ на ВПК.

В дальнейшем в работе [39] была прослежена связь между теоретическими и экспериментальными результатами исследования кинетики обмена в комплексообразующих ионитах на примере реакции $\bar{R}Ag + H^{+} \rightleftharpoons \bar{R}H + Ag^{+}$ с использованием винилпиридинкарбоксильного ионита ВПК.

Для расчетов были выбраны следующие значения коэффициентов диффузии: $\bar{D}_H = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $\bar{D}_{Ag} = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $\bar{D}_X = \bar{D}_{NO_3} = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Отношение констант диссоциации комплексов H^{+} и Ag^{+} в ионите было выбрано как условная величина, равная $(K_{Ag}/K_H) = 1,5$. Нижний концентрационный предел был ограничен величиной $c_0 > 0,01$ н., так как ранее [41] было показано, что неэквивалентное поглощение карбоксильным катионитом коионов и противоионов из раствора осуществляется в ограниченной области концентраций [40].

На рис. 2.3 показаны кинетические кривые, рассчитанные на ЭВМ для прямого и обратного процессов обмена по модели (2.41)–(2.43), и экспериментальные данные.

Характерно, что скорости прямого и обратного процессов различаются незначительно, хотя отношение коэффициентов диффузии равнялось 10. Это объясняется особенностью кинетики обмена на комплексообразующих ионитах при изотерме, близкой к линейной [41].

В случае выпуклой изотермы прямого обмена $\bar{R}Ag - H$ концентрационный профиль сорбируемого иона H^{+} сильно размыт по радиусу

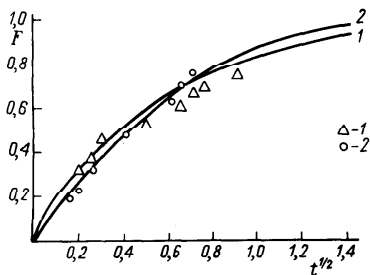


Рис. 2.3. Расчетные и экспериментальные кинетические кривые для прямого (1) и обратного (2) обмена ионов на карбоксильном ионите ВПК

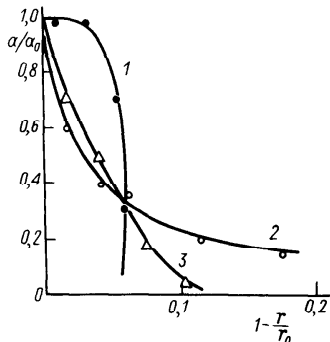


Рис. 2.4. Экспериментальные кривые распределения сорбируемого иона по радиусу зерна карбоксильного ионита ВПК при $F \approx 0,1$:
1 — $\overline{\text{RNa}} - \text{Ag}^+$; 2 — $\overline{\text{RAg}} - \text{Na}^+$; 3 — $\overline{\text{RH}} - \text{Ag}^+$

зерна вследствие роста концентрации менее подвижного вытесняемого иона Ag^+ и смещения равновесия реакции обмена в сторону образования комплекса RAg . В случае обратного обмена $\overline{\text{RH}} - \text{Ag}$ концентрационный профиль более крутой. Обострению профиля способствует быстрая диффузия более подвижных вытесняемых ионов H^+ из зерна в раствор, при этом равновесие реакции смещается в сторону образования комплексов сорбируемого иона (RAg). Таким образом, накопление с течением времени в зерне ионита медленных ионов Ag^+ вызывает тормозящий эффект при превращении ионита из Ag - в H -форму, а исключение из смолы быстрых ионов H^+ дает ускоряющий эффект при превращении ионита из H - в Ag -форму, что находит отражение в пересечении кривых на рис. 2.3.

На рис. 2.4 показаны кривые, полученные при экспериментальном моделировании распределения ионов по радиусу зерна в кинетической ячейке [48].

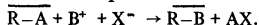
2.2.3. Кинетические модели взаимодействия ионов в ионите неоднородной структуры

Ионообменные смолы не являются гомогенными по структуре. Неоднородность ионитов имеет различное происхождение. Структурная неоднородность полимерной матрицы ионита связана с неравномерностью распределения сшивки в материале ионита [49]. В работах [50–52] обсуждается неоднородность ионитов, обусловленная энергетической неравноценностью обменных мест. В зависимости от технологических

условий синтеза ионообменных смол возможно получение ионитов с неоднородным распределением функциональных групп по объему зерна. В работе [53] исследовано распределение функциональных групп по радиусу зерна при синтезе азот-фосфорсодержащего ионита АФИ-21. Результаты, полученные с помощью электронно-зондового микроанализа, свидетельствуют о неоднородности распределения функциональных групп по глубине зерна.

Представления и микрон неоднородности ионитов оказались плодотворными для объяснения некоторых вопросов термодинамики ионного обмена [54], аномального увеличения электропроводности ионитов с ростом концентрации равновесного раствора [55] и т. д.

В работе [56] исследовалось влияние неравномерного распределения функциональных групп по объему волокнистого ионита на кинетику ионного обмена, представленного реакцией вида



Основные допущения при рассмотрении кинетики следующие.

1. Ионит в процессе ионного обмена переходит из малодиссоциированной формы в ионизированную, при этом образуется продукт AX с малой константой диссоциации (примером такого процесса может служить нейтрализация слабokислотного катионита щелочью).

2. Ионы B^+ и X^- диффундируют к малодиссоциированному ядру ионита через внешний отработанный слой.

3. Ионит имеет форму бесконечного цилиндра радиусом r_0 .

4. Скорость процесса определяется скоростью переноса ионов X^- , так как $\bar{c}_B \gg \bar{c}_X$.

5. Ионы B^+ и X^- — однозарядные.

Условия электронейтральности и отсутствия электрического тока для отработанной зоны зерна $r_c \leq r \leq r_0$ (r_c — положение движущейся реакционной границы) записываются в виде

$$\bar{c}_B = \bar{c}_X + \bar{c}_R(r); \quad (2.44)$$

$$\vec{J}_B = \vec{J}_X, \quad (2.45)$$

где $\bar{c}_R(r)$ — профиль концентрации функциональных групп ионита по радиусу.

Из совместного рассмотрения уравнения Нернста–Планка (2.10) для ионов B и X и уравнений (2.44), (2.45) получается следующее уравнение:

$$\vec{J}_B = \vec{J}_X - \bar{D}_X \left[\text{grad } \bar{c}_X + \frac{\bar{c}_X}{\bar{c}_R} \text{grad } \bar{c}_R \right]. \quad (2.46)$$

Уравнение, описывающее распределение концентрации иона X в отработанной зоне волокнистого ионита, имеет вид

$$\frac{\partial \bar{c}_X}{\partial \tau} = \bar{D}_X \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \bar{c}_X}{\partial r} \right) + \bar{D}_X \left(\frac{1}{\bar{c}_R} \frac{\partial \bar{c}_R}{\partial r} \right) \frac{\partial \bar{c}_X}{\partial r} + \frac{\bar{D}_X}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r}{\bar{c}_R} \frac{\partial \bar{c}_R}{\partial r} \right) \bar{c}_X. \quad (2.47)$$

Граничные условия:

$$\bar{c}_X(\tau, r_0) = \bar{c}_{X_0}; \quad \bar{c}_X(\tau, r_c) = 0. \quad (2.48)$$

Решение уравнений (2.47), (2.48) было получено в квазистационарном приближении для экспоненциального и степенного распределений функциональных групп.

Экспоненциальное распределение функциональных групп задается уравнением

$$\bar{c}_R(\rho) = \bar{c}_{R_0} \exp(a\rho^{m+2}) \quad (2.49)$$

где \bar{c}_{R_0} — концентрация функциональных групп в центре волокна; $\rho = r/r_0$; $a = 2K/(m+2)^2$; $m \gg -1$; K — константа; $a \ll 1$.

Уравнение для нахождения положения движущейся реакционной границы имеет вид

$$t = \frac{1}{2} (\xi \ln \xi - \xi + 1) \left[1 - \frac{K(m+4)}{(m+2)^3} \right] + \frac{2K}{(m+2)^3} \left(\xi^{m+4} \ln \xi - \frac{\xi^{m+4}}{m+4} + \frac{1}{m+4} \right). \quad (2.50)$$

Здесь $t = 2\bar{D}_X \bar{c}_{X_0} / (\langle \bar{c}_R \rangle r_0^2)$; $\xi = r_c/r_0$; $\langle \bar{c}_R \rangle$ — концентрация функциональных групп, усредненная по объему.

Для времени завершения процесса при $\xi=0$ из уравнения (2.50) следует:

$$t_{\max} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{K(m^2 + 8m + 14)}{(m+4)(m+2)^3} \right]. \quad (2.51)$$

В случае, если $\bar{c}_R(\rho) = \langle \bar{c}_R \rangle$, т. е. имеет место равномерное распределение функциональных групп, то $t = 1/2 (\xi \ln \xi - \xi + 1)$ и

$$t_{\max} = 1/2. \quad (2.52)$$

Из сравнения уравнений (2.51), (2.52) можно сделать вывод о том, что время окончания процесса при одной и той же средней концентрации функциональных групп уменьшается в случае неравномерного распределения последних, если концентрация функциональных групп снижается по направлению к центру волокна, в противном случае, время окончания процесса должно увеличиваться.

Авторами рассмотрена кинетическая модель ионного обмена с учетом неоднородности распределения функциональных групп в случае процесса на сильноионизированных ионитах для ионов произвольной валентности.

Диффузионные потоки ионов А и В описываются уравнением Нернста—Планка (2.10). Первоначально в ионите находятся ионы В.

Условия отсутствия электрического тока и электронейтральности имеют вид:

$$\vec{J}_A + \vec{J}_B = 0; \quad \bar{c}_A + \bar{c}_B = \bar{c}_R(r). \quad (2.53)$$

Из уравнения Нернста—Планка (2.10) и уравнений (2.53) можно получить соотношения для градиента электродиффузионного потенциала:

$$\nabla \varphi = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \left[\frac{(\bar{D}_A - \bar{D}_B) \nabla \bar{c}_A}{\bar{D}_A z_A \bar{c}_A + \bar{D}_B z_B \bar{c}_B} + \frac{\bar{D}_B \nabla \bar{c}_R}{\bar{D}_A z_A \bar{c}_A + \bar{D}_B z_B \bar{c}_B} \right]. \quad (2.54)$$

Первый член в квадратных скобках уравнения (2.54) обусловлен различной подвижностью обменивающихся ионов, второй — неоднородностью распределения функциональных групп по радиусу ионита.

Уравнение для потока ионов А можно записать в виде

$$\vec{J}_A = -(\bar{D}_{AB} \nabla \bar{c}_A - W \bar{c}_A). \quad (2.55)$$

Здесь \bar{D}_{AB} — коэффициент взаимодиффузии, соответствующий модели Гельфериха:

$$\bar{D}_{AB} = \bar{D}_A \bar{D}_B \frac{z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B}{\bar{D}_A z_A \bar{c}_A + \bar{D}_B z_B \bar{c}_B};$$

W — коэффициент переноса, обусловленный неоднородностью распределения функциональных групп:

$$W = \bar{n}_A \bar{n}_B \frac{z_A \nabla \bar{c}_R}{\bar{D}_A z_A \bar{c}_A + \bar{D}_B z_B \bar{c}_B}.$$

Введем безразмерные переменные:

$$\rho = \frac{r}{r_0}; \quad t = \frac{\tau}{\tau_0}; \quad S1 = \frac{\bar{D}_{AB} \tau_0}{r_0^2}; \quad S2 = \frac{\tilde{W} \tau_0}{r_0^2};$$

$$y = \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_R(r)}; \quad a = \frac{\bar{c}_R(r)}{a_\infty}; \quad a_\infty = \max \bar{c}_R(r), \quad 0 \leq r \leq r_0;$$

$$\tilde{n}_{AB} = \bar{D}_A \bar{D}_B \frac{[z_A y + z_B (1-y)]a}{\bar{D}_A z_A y + \bar{D}_B z_B (1-y)},$$

где τ_0 — характерное время процесса; $\tilde{W} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A - z_B)(1-y) \nabla a}{\bar{D}_A z_A y + \bar{D}_B z_B (1-y)}.$

С учетом введенных переменных уравнение кинетической модели переноса ионов А в сферическом зерне ионита при неоднородном распределении функциональных групп имеет вид

$$a \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 S1 \frac{\partial y}{\partial \rho} \right) - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho^2 S2 y), \quad 0 < \rho < 1. \quad (2.56)$$

Начальные и граничные условия:

$$y(0, \rho) = 0, \quad 0 \leq \rho \leq 1; \quad (2.57)$$

$$y(t, 1) = 1, \quad t > 0; \quad (2.58)$$

$$S1 \frac{\partial y}{\partial \rho} - S2 y = 0, \quad \rho = 0. \quad (2.59)$$

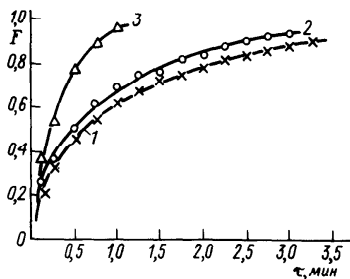


Рис. 2.5. Расчетные кривые для изотопного обмена с учетом неоднородности зерна ионита:

$\bar{D}^0 = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; $r_0 = 0,025 \text{ см}$; $z = 1$; 1 – равномерное распределение функциональных групп по радиусу зерна ($n = 0, K = 1$); 2 – $n = 1, K = 0,75$; 3 – $n = 8, K = 0,27$

Степень отработки ионита (завершения процесса) определяется по уравнению

$$F = \frac{3}{K} \int_0^1 y(t, \rho) a(\rho) \rho^2 d\rho. \quad (2.60)$$

где K – коэффициент неоднородности распределения функциональных групп:

$$K = \frac{\langle \bar{c}_R \rangle}{a_\infty} = 3 \int_0^1 \rho^2 a(\rho) d\rho.$$

Коэффициент K для однородного ионита равен 1, а с увеличением неоднородности значение K уменьшается.

Система уравнений (2.56) – (2.60) была численно решена на ЭВМ при различных соотношениях коэффициентов самолиффузии ионов А и В и валентностях обменивающихся ионов.

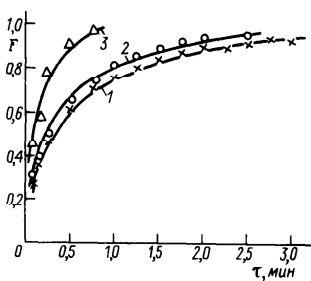
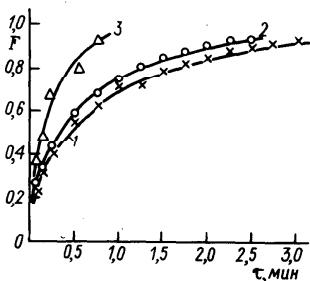


Рис. 2.6. Расчетные кривые для ионного обмена с учетом неоднородности зерна ионита при замещении одновалентного иона на двухвалентный:

$\bar{D}_A = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $\bar{D}_B = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; $r_0 = 0,025 \text{ см}$; $z_A = 2$; $z_B = 1$; 1 – равномерное распределение функциональных групп по радиусу зерна ($n = 0, K = 1$); 2 – $n = 1, K = 0,75$; 3 – $n = 8, K = 0,27$

Рис. 2.7. Расчетные кривые для ионного обмена с учетом неоднородности зерна ионита при замещении двухвалентного иона на одновалентный:

$\bar{D}_A = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $\bar{D}_B = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; $r_0 = 0,025 \text{ см}$; $z_A = 1$; $z_B = 2$; 1 – равномерное распределение функциональных групп по радиусу зерна ($n = 0, K = 1$); 2 – $n = 1, K = 0,75$; 3 – $n = 8, K = 0,27$

На рис. 2.5–2.7 представлены результаты расчета для прямого и обратного процессов обмена при различной степени неоднородности ионита.

В качестве функции, описывающей распределение функциональных групп в ионите, в соответствии с работой [53] удобно использовать степенную зависимость: $a(\rho) = \rho^n$. Коэффициент неоднородности K для этой функции можно рассчитать по уравнению: $K = 3/(n + 3)$.

Из анализа результатов расчета следует, что с увеличением степени неоднородности ионита, когда концентрация функциональных групп уменьшается к центру зерна ионита, скорость процесса возрастает как для прямого, так и для обратного процессов обмена по сравнению со случаем равномерного распределения функциональных групп. Необходимо отметить, что полученные результаты справедливы и для изотопного обмена.

В последнем случае $z_A = z_B$, $\bar{D}_A = \bar{D}_B = \bar{D}$. При этом система уравнений (2.56) – (2.59) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} a \frac{\partial y}{\partial t} &= \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 a \frac{\partial y}{\partial \rho} \right), \quad 0 < \rho < 1; \\ y(0, \rho) &= 0; \quad y(t, 1) = 1; \quad \left. \frac{\partial y}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0, \end{aligned} \quad (2.61)$$

где $t = \bar{D} \tau / r_0^2$.

Система уравнений (2.61) для случая $a(\rho) = \rho^n$ может быть решена аналитически:

$$y = \sum_{k=1}^{\infty} A_k J_m(\sqrt{\lambda_k} \rho) \rho^{-m} e^{-\lambda_k t}; \quad (2.62)$$

$$J_m(\mu_k) = 0, \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.63)$$

Здесь $m = (n + 1)/2$, $n = 0, 1, 2$; $\lambda_k = \mu_k^2$; $J_m(\rho)$ – функция Бесселя первого рода порядка m ; μ_k – множество вещественных корней трансцендентного уравнения (2.63).

Для расчетов коэффициентов самодиффузии достаточно широко используется уравнение Бэррера [29], которое не учитывает неоднородную структуру вещества. Последнее может явиться одной из причин, приводящих к неудовлетворительным результатам по определению коэффициентов диффузии.

2.2.4. Кинетические параметры ионного обмена

Для расчета скорости ионного обмена требуется знание коэффициентов переноса ионов в ионите. В зависимости от используемой модели кинетики таковыми могут быть коэффициенты самодиффузии индивидуальных ионов или эффективные коэффициенты взаимодиффузии. Как правило, коэффициенты диффузии рассчитывают по данным экспериментальных измерений скорости ионного обмена [29], используя два спосо-

ба исследований: 1) метод постоянно обновляемого раствора; 2) метод ограниченного объема раствора.

Для определения коэффициентов самодиффузии изучают кинетику изотопного обмена с использованием радиоактивных изотопов. Расчет коэффициентов диффузии на основании кинетических данных проводят по следующим уравнениям.

1. При постоянно обновляющемся объеме раствора [29]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-F_0 \pi^2 n^2), \quad (2.64)$$

где $F_0 = \bar{D} \tau / r_0^2$.

Для малых степеней отработки ионита, практически до $F \approx 0,3 \div 0,4$, можно использовать приближенное уравнение [57].

$$F \approx 6 \sqrt{F_0 / \pi}. \quad (2.65)$$

Для степени отработки $F = 0,50$ время полуобмена $\tau_{0,5}$ может быть выражено уравнением

$$\tau_{0,5} = 0,030 r_0^2 / \bar{D}. \quad (2.66)$$

Весь начальный участок кинетических кривых $F = f(\tau)$, практически до выхода на регулярный режим ($F \approx 0,8 \div 0,85$), хорошо описывается асимптотическим уравнением [58]

$$F \approx 6 \sqrt{F_0 / \pi} - 3 F_0. \quad (2.67)$$

При $F > 0,8$ справедливо приближение регулярного режима:

$$F \approx 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-\pi^2 F_0).$$

Для расчетов коэффициентов диффузии в случае ионитов с поверхностно-слоистой структурой могут быть использованы асимптотические уравнения [59]

$$F \approx \frac{6}{1 + \rho + \rho^2} \sqrt{\frac{F_0}{\pi}}, \quad F \leq 0,4; \quad (2.68)$$

$$F \approx \frac{6}{1 + \rho + \rho^2} \sqrt{\frac{F_0}{\pi}} - \frac{3(1 - \rho)}{1 + \rho + \rho^2} F_0, \quad F < 0,8. \quad (2.69)$$

Здесь $\rho = 1 - (l/r_0)$ — относительный радиус непоглощающего ядра; l — толщина сорбирующего слоя.

Зависимость степени отработки ионита F от обобщенного времени (числа F_0) при малых значениях последнего для случая смешаннодиффузионной кинетики и линейной изотермы сорбции имеет вид [59]

$$F = \frac{Bi^2}{(1+\rho+\rho^2)[Bi-(1-\rho)]^2} \left\{ 6\sqrt{\frac{Fo}{\pi}} - 3 \frac{[Bi-(1-\rho)](1-\rho)}{Bi} Fo - \right. \\ \left. - \frac{3}{Bi-(1-\rho)} \left\{ 1 - e^{[Bi-(1-\rho)]^2 Fo} \operatorname{erfc} \{ [Bi-(1-\rho)] Fo^{1/2} \} \right\} \right\}, \quad (2.70)$$

где $Bi = Dl/(\bar{D}\delta K_d)$; K_d – коэффициент распределения; D – коэффициент диффузии в растворе; δ – толщина диффузионного пограничного слоя в растворе.

При $\rho = 0$ уравнение (2.70) описывает процесс ионного обмена для сферического зерна ионита.

В случае $Bi \rightarrow \infty$ уравнение (2.70) переходит в уравнение нерегулярного режима внутридиффузионной кинетики.

Смешаннодиффузионная кинетика сорбции при селективном обмене достаточно подробно проанализирована в работе [59].

2. При ограниченном объеме раствора.

При неселективном обмене (линейная изотерма) в ограниченном объеме раствора в случае внутридиффузионной кинетики процесса получено решение для степени отработки ионита в следующей форме [29]:

$$F = 1 - \frac{2}{3w} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-Sn^2 Fo)}{1 + Sn^2/9w(w+1)}. \quad (2.71)$$

Здесь $w = \bar{c}_0 \bar{V}/(c_0 V) = K_d \bar{V}/V$ – параметр ограниченности объема раствора; Sn – корни трансцендентного уравнения

$$Sn \operatorname{ctg} Sn = 1 + Sn^2/(3w)$$

Для $Fo < 0,1$ справедливо приближение:

$$F \approx \frac{w+1}{w} \left\{ 1 - \frac{1}{\alpha-\beta} \left[\alpha \exp(\alpha^2 \pi^2 Fo) (1 + \operatorname{erf} \alpha \pi \sqrt{Fo}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \beta \exp(\beta^2 \pi^2 Fo) (1 + \operatorname{erf} \beta \pi \sqrt{Fo}) \right] \right\}, \quad (2.72)$$

где α, β – корни квадратного уравнения $x^2 + 3wx - 3w = 0$.

Определение коэффициентов диффузии при селективном обмене (нелинейная изотерма) рассмотрено в работе [60].

Для определения кинетических параметров в ряде случаев удобно использовать метод моментов [61]. Аналитические выражения для статистических моментов могут быть получены даже в тех случаях, когда точные решения уравнений кинетики неизвестны или не могут быть представлены в аналитическом виде. Численные значения статистических

моментов $\bar{t}_k = \int_0^{\infty} t^k \frac{dF}{dt} dt$ могут быть вычислены из экспериментально

найденных кинетических кривых методом графического интегрирования. При этом значение \bar{t}_k численно равно площади, ограниченной кинетической кривой, построенной в координатах $F - t^k$, осью ординат и прямой $F=1$. В то же время аналитические выражения для статистических моментов содержат все характеризующие процесс параметры, которые необходимо определить.

Для внутридиффузионной кинетики аналитическое выражение для первого статистического момента кинетической кривой — среднего времени ионного обмена — имеет вид:

1) для сферического зерна ионита [62]

$$\bar{t}_1 = r_0^2 / (15\bar{D}); \quad (2.73)$$

2) для сферического слоя (ионит с поверхностно-слоистой структурой) [63]:

$$\bar{t}_1 = \frac{1 + 3\rho + 6\rho^2 + 5\rho^3}{1 + \rho + \rho^2} \frac{l^2}{15\bar{D}} \quad (2.74)$$

При неселективном ионном обмене (линейная изотерма) в ограниченном объеме раствора среднее время сорбции определяется уравнениями [59]

1) для сферического зерна ионита:

$$\bar{t}_1 = \frac{r_0^2}{15(1+w)\bar{D}}; \quad (2.75)$$

2) для ионита с поверхностно-слоистой структурой:

$$\bar{t}_1 = \frac{(1 + 3\rho + 6\rho^2 + 5\rho^3)l^2}{15(1+w)(1 + \rho + \rho^2)\bar{D}}. \quad (2.76)$$

Следует отметить, что среднее время ионного обмена в случае ограниченного объема раствора при прочих равных условиях в $(1 + w)$ раз меньше, чем в случае ионного обмена при обновляющемся растворе.

Для определения кинетических параметров в случае смешанно-диффузионной кинетики (при постоянно обновляющемся растворе) необходимо знание двух начальных моментов кинетической кривой: первого (\bar{t}_1) и второго (\bar{t}_2) порядка [59]:

$$\bar{t}_1 = \bar{t}_1^{\text{in}} + \bar{t}_2^{\text{ex}}, \quad (2.77)$$

где \bar{t}_1^{in} , \bar{t}_2^{ex} — средние времена сорбции, относящиеся к чисто внутридиффузионному и чисто внешнедиффузионному процессам.

Для ионного обмена на ионитах с поверхностно-слоистой структурой:

$$\bar{t}_1^{\text{in}} = \frac{(1 + 3\rho + 6\rho^2 + 5\rho^3)l^2}{15(1 + \rho + \rho^2)\bar{D}}; \quad (2.78) \quad \bar{t}_1^{\text{ex}} = \frac{(1 + \rho + \rho^2)l^2}{3B_1\bar{D}}; \quad (2.79)$$

$$\bar{t}_2 = \bar{t}_2^{\text{in}} + 4\bar{t}_1^{\text{in}}\bar{t}_1^{\text{ex}} + \bar{t}_2^{\text{ex}}. \quad (2.80)$$

Здесь

$$\bar{t}_2^{\text{in}} = \frac{2(2 + 10\rho + 30\rho^2 + 49\rho^3 + 35\rho^4)l^4}{315(1 + \rho + \rho^2)\bar{D}^2};$$

$$\bar{t}_2^{\text{ex}} = \frac{2(1 + \rho + \rho^2)^2 l^4}{9B_1^2 \bar{D}^2} = 2(\bar{t}_1^{\text{ex}})^2.$$

Для сферического зерна нетрудно получить уравнения, аналогичные уравнениям (2.77) – (2.80), при $\rho = 0$ и $l = r_0$.

Для бидисперсного ионита при сорбции из неорганического объема раствора выражения для моментов кинетической кривой имеют следующий вид [64]:

$$\bar{t}_1 = g_{\nu_1} t^T + g_{\mu_1} B t^M; \quad \bar{t}_2 = g_{\nu_2} (t^T)^2 + 4g_{\nu_1} g_{\mu_1} B t^T t^M + g_{\mu_2} B (t^M)^2.$$

Здесь t^T, t^M – характерные времена диффузии в транспортных порах системы и в микропористых участках:

$$t^T = (1 + K_d) r_0^2 / \bar{D}_a; \quad t^M = r_0^2 / \bar{D}_i;$$

$r_{0,i}$ – характерный размер микропористого участка; \bar{D}_a – коэффициент диффузии в макропорах ионита; \bar{D}_i – коэффициент диффузии в микропорах ионита; $K_d = K_{dI} + \epsilon_i K_{dII}$ – коэффициент Генри для суммарной линейной изотермы сорбции; K_{dI}, K_{dII} – коэффициенты изотермы сорбции на стенках транспортных пор и в микропористых участках ионита; ϵ_i – доля объема гранул, приходящаяся на микропористые участки; ν, μ – индексы формы гранул ($\nu, \mu = 0$ – пластина; $\nu, \mu = 1$ – цилиндр; $\nu, \mu = 2$ – сфера).

Коэффициенты $g_{\nu_i} (g_{\mu_i})$ находятся по формулам:

$$g_{\nu_1} = 1 / [(\nu + 1)(\nu + 3)]; \quad g_{\nu_2} = 4 / [(\nu + 1)^2 (\nu + 3)(\nu + 5)],$$

причем индексы ν и μ равноправны.

Параметр B определяется из выражения

$$B = \epsilon_i K_{dII} / (1 + K_d) = \epsilon_i K_{dII} / (1 + K_{dI} + \epsilon_i K_{dII}).$$

Если емкость микропористых участков значительно больше емкости транспортных пор, то $B \approx 1$.

Необходимо отметить, что одновременное определение первого и второго моментов по кинетической кривой налагает определенные требования к точности измерения хвостовой части кривой. Погрешность в определении второго момента кинетической кривой может привести к некорректным значениям t^T и t^M . Методики определения параметров бидисперсного ионита подробно рассмотрены в работе [61].

Кроме указанных методов для определения коэффициентов самодиффузии часто используют данные по измерениям электрической проводимости ионитов. Уравнение, устанавливающее зависимость между коэффициентом самодиффузии i -го иона и удельной электрической проводимостью ионита $\bar{\kappa}$ имеет вид [49]

$$\bar{D}_i = \frac{10^3 R T \bar{\kappa} \bar{t}_i}{z_i \mathcal{F}^2 \bar{c}_{R_0}}, \quad (2.81)$$

где \bar{c}_{R_0} – емкость ионита в расчете на 1 см^3 ; \bar{t}_i – число переноса i -го иона.

В табл. 2.3 приведены значения коэффициентов самодиффузии, рассчитанные по уравнениям (2.64) – (2.66), (2.71), (2.72) на основе измерения радиоактивности и по уравнению (2.81) на основе измерения электропроводности.

В приложении даются значения эффективных коэффициентов диффузии, рассчитанные, как правило, с использованием приведенных выше уравнений.

Таблица 2.3. Значения коэффициентов самодиффузии

Марка ионита	Массовое содержание ДВБ, %	Противоион	Температура, С	Концентрация раствора, мг-экв/мл	Коэффициент диффузии $D \times 10^6$, см ² /с	Литературный источник
<i>Катиониты*</i>						
КУ-2	—	H ⁺	19	—	18,7	[65]
	—	H ⁺	—	—	11,0	[66, в. 2, с. 43]
	—	K ⁺	19	—	7,9	[65]
	—	K ⁺	—	—	1,70	[66, в.2, с.43]
	—	Na ⁺	19	—	4,1	[65]
	4	H ⁺	25	0,25	37,81	[66, в.5, с. 12]
	4	Na ⁺	25	0,25	5,82	То же
	4	Ni ²⁺	21	—	1,40	[67]
	4	Cu ²⁺	21	—	1,87	[67]
	4	Zn ²⁺	21	—	1,35	[67]
	4	UO ₂ ²⁺	21	—	0,55	[67]
	8	H ⁺	25	0,05	16,81	[66, в. 5, с.12]
	8	H ⁺	25	0,10	20,23	То же
	8	H ⁺	25	0,25	23,56	„
	8	H ⁺	25	0,50	25,68	„
	8	H ⁺	25	1,0	27,21	„
	8	Na ⁺	25	0,05	2,01	„
	8	Na ⁺	25	0,10	2,32	„
	8	Na ⁺	25	0,25	3,44	„
	8	Na ⁺	25	0,50	3,99	„
	8	Na ⁺	25	1,0	3,99	„
	8	K ⁺	25	0,25	5,74	„
	8	Li ⁺	25	0,25	2,36	„
	8	Ca ²⁺	25	0,25	0,57	„
	8	Mg ²⁺	25	0,25	0,51	„
	12	H ⁺	25	0,25	12,63	„
	12	Na ⁺	25	0,25	1,84	„
	16	H ⁺	25	0,25	10,19	„
	16	Na ⁺	25	0,25	1,29	„
КБ-4П-2	2	H ⁺	—	—	0,02	[66, в. 2, с.43]
	2	Li ⁺	—	—	1,30	То же
	2	Na ⁺	—	—	2,30	„
	2	K ⁺	—	—	4,30	„
	2	Ni ²⁺	21	—	1,72 ^{3*}	[67]
КБ-4	2	Cu ²⁺	21	—	1,87 ^{4*}	[67]
	—	Cu ²⁺	—	—	0,40 ^{4*}	[68]
	—	Co ²⁺	—	—	3,00 ^{3*}	[68]
КФ-1 4	4	Ni ²⁺	21	—	1,52 ^{3*}	[67]
	4	Cu ²⁺	21	—	0,84 ^{2*}	[67]
КФ-11	—	Cu ²⁺	—	—	0,30 ^{5*}	[68]
	—	Fe ²⁺	—	—	1,3 ^{4*}	[68]
	—	Fe ³⁺	—	—	4,6 ^{4*}	[68]
СДВ-3	—	H ⁺	—	—	1,87	[65]
	—	Na ⁺	—	—	4,10	[65]
	—	K ⁺	—	—	0,02	[65]
	—	Sr ²⁺	—	—	0,86	[65]
Nepton CR-51	—	Na ⁺	23	—	2,15	[69]

Марка ионита	Массовое содержание ДВБ, %	Противоин	Температура, С	Концентрация раствора, мг-экв/мл	Коэффициент диффузии $D \times 10^6$, см ² /с	Литературный источник
Аниониты* AB-17	—	Ca ²⁺	27	—	0,58	[69]
	—	Zn ²⁺	27	—	0,48	[69]
	6	Cl ⁻	—	—	3,15	[70]
	6	Cl ⁻	20	—	4,2	[71]
	6	Cl ⁻	25	—	5,6	[71]
	6	Cl ⁻	30	—	6,5	[71]
	6	Cl ⁻	35	—	7,5	[71]
	6	Cl ⁻	40	—	8,7	[71]
	6	Норсуль- фазол ⁻	20	—	1,3 ^{5*}	[71]
	6	То же	25	—	2,7 ^{5*}	[71]
	6	„	30	—	5,6 ^{5*}	[71]
	6	„	35	—	10,0 ^{5*}	[71]
	6	„	40	—	17,8 ^{5*}	[71]
	6	Сульфадимезин ⁻	20	—	1,2 ^{5*}	[71]
	6	То же	25	—	2,4 ^{5*}	[71]
	6	„	30	—	3,6 ^{5*}	[71]
	6	„	35	—	6,5 ^{5*}	[71]
	6	„	40	—	10,0 ^{5*}	[71]
	6	Сульфадиметоксин ⁻	20	—	0,36 ^{5*}	[71]
	6	То же	25	—	0,65 ^{5*}	[71]
	6	„	30	—	1,2 ^{5*}	[71]
	6	„	35	—	2,7 ^{5*}	[71]
	6	„	40	—	4,2 ^{5*}	[71]
	6	Сульфазин ⁻	20	—	1,8 ^{4*}	[71]
	6	То же	25	—	3,2 ^{4*}	[71]
	6	„	30	—	4,9 ^{4*}	[71]
	6	„	35	—	7,5 ^{4*}	[71]
	6	„	40	—	11,5 ^{4*}	[71]
	6	Сульфаниридазин ⁻	20	—	0,65 ^{4*}	[71]
	6	То же	25	—	1,2 ^{4*}	[71]
	6	„	30	—	2,0 ^{4*}	[71]
	6	„	35	—	2,7 ^{4*}	[71]
	6	„	40	—	4,9 ^{4*}	[71]
	6	Сульфацил ⁻	20	—	1,5 ^{3*}	[71]
	6	То же	25	—	2,4 ^{3*}	[71]
	6	„	30	—	3,2 ^{3*}	[71]
	6	„	35	—	4,2 ^{3*}	[71]
	6	„	40	—	5,6 ^{3*}	[71]
	6	NO ₃ ⁻	—	—	2,08	[70]
	6	SO ₄ ²⁻	—	—	1,27	[70]
	6	OH ⁻	—	—	1,58	[70]

Марка ионита	Массовое содержание ДВБ, %	Противоион	Температура, °С	Концентрация раствора, мг-экв/мл	Коэффициент диффузии $D \times 10^6$, см ² /с	Литературный источник
AB-27	8	Сульфаниламид ⁻	20	—	3,3 ³ *	[71]
	8	То же	25	—	4,2 ³ *	[71]
	8	„	30	—	5,6 ³ *	[71]
	8	„	35	—	7,5 ³ *	[71]
	8	„	40	—	8,7 ³ *	[71]
	—	I ⁻	—	—	0,77	[72]
	4	Cl ⁻	25	—	3,08	[72]
	8	Cl ⁻	25	—	1,00	[72]
	16	Cl ⁻	25	—	0,64	[72]
	4	Cl ⁻	50	—	6,25	[72]
	8	Cl ⁻	50	—	2,28	[72]
	16	Cl ⁻	50	—	1,45	[72]
	4	Cl ⁻	75	—	10,43	[72]
	8	Cl ⁻	75	—	4,43	[72]
АН-31	16	Cl ⁻	75	—	2,95	[72]
<i>Катиониты**</i>		Cl ⁻	—	—	1,20 ³ *	[68]
КУ-2	—	H ⁺	—	—	13,0	[73]
	—	K ⁺	—	—	1,6	[74]
	8	H ⁺	—	—	16,50	[66, в. 3, с. 24]
	8	Na ⁺	—	—	2,58	То же
	8	Na ⁺	—	—	2,00	[75]
	8	Na ⁺	25	1,0	4,10	[76]
	8	Ca ²⁺	—	—	0,16	[66, в. 5, с.12]
	8	Ba ²⁺	20	0,1	0,091	[77]
	8	Ba ²⁺	20	0,2	0,103	[77]
	8	Ba ²⁺	20	0,4	0,112	[77]
	8	Ba ²⁺	20	1,0	0,124	[77]
	8	Zn ²⁺	20	0,1	0,30	[77]
	8	Zn ²⁺	20	0,25	0,38	[77]
	8	Zn ²⁺	20	0,5	0,45	[77]
	12	K ⁺	—	—	4,70	[78]
	12	Cu ²⁺	20	10 ⁻⁴	6,2 ³ *	[79]
	12	Cu ²⁺	43	10 ⁻⁴	0,12	[79]
	12	Cu ²⁺	60	10 ⁻⁴	0,20	[79]
	12	Cu ²⁺	20	10 ⁻³	7,2 ³ *	[79]
	12	Cu ²⁺	43	10 ⁻³	0,14	[79]
	12	Cu ²⁺	60	10 ⁻³	0,22	[79]
	12	Cu ²⁺	20	10 ⁻²	9,6 ³ *	[79]
	12	Cu ²⁺	43	10 ⁻²	0,19	[79]
	12	Cu ²⁺	60	10 ⁻²	0,29	[79]
	12	Cu ²⁺	20	0,1	0,11	[79]
	12	Cu ²⁺	43	0,1	0,23	[79]
	12	Cu ²⁺	60	0,1	0,34	[79]
	12	Cu ²⁺	20	1,0	0,12	[79]
	12	Cu ²⁺	43	1,0	0,24	[79]
	12	Cu ²⁺	60	1,0	0,36	[79]
	16	Na ⁺	20	1,0	1,50	[80]

Марка ионита	Массовое содержание ДВВ, %	Противоион	Температура, °С	Концентрация раствора, мг-экв/мл	Коэффициент диффузии $D \times 10^6$, см ² /с	Литературный источник
KУ-23 (60)	8	Na ⁺	65	—	2,35	[81]
КБ-4П-2	2	Na ⁺	—	—	3,40	[66, в.2, с.43]
СДВ-3	—	Na ⁺	—	—	3,50	[65]
Nepton						
CR-51	—	Na ⁺	23	—	1,95	[69]
	—	Ca ²⁺	27	—	0,31	[69]
	—	Zn ²⁺	27	—	0,41	[69]
Цеокарб	8	Na ⁺	—	—	1,20	[82]
225						
	8	H ⁺	—	—	5,60	[82]
Dowex 50	4	H ⁺	0,3	—	4,51	[83]
	4	H ⁺	25	—	9,14	[83]
	8	H ⁺	0,3	—	2,70	[83]
	8	H ⁺	25	—	5,40	[83]
	16	H ⁺	0,3	—	1,10	[83]
	16	H ⁺	25	—	2,20	[83]
	4	Na ⁺	0,3	—	0,67	[84]
	4	Na ⁺	25	—	1,41	[84]
	4	Na ⁺	25	—	5,25	[75]
	8	Na ⁺	25	—	2,03	[75]
	4	Na ⁺	—	—	1,60	[85]
	8,6	Na ⁺	0,3	—	0,35	[84]
	8,6	Na ⁺	25	—	0,94	[84]
	12	Na ⁺	25	—	0,73	[75]
	16	Na ⁺	0,3	—	3,75 ³ *	[84]
	16	Na ⁺	25	—	0,11	[84]
	24	Na ⁺	0,3	—	2,69 ³ *	[84]
	24	Na ⁺	25	—	0,10	[84]
	—	Na ⁺	0,3	—	0,12	[84]
		Na ⁺	25	—	0,29	[84]
	8,6	K ⁺	0,3	—	0,63	[83]
	8,6	K ⁺	25	—	1,34	[83]
	24	Rb ⁺	0,3	—	9,67 ³ *	[83]
	24	Rb ⁺	25	—	0,23	[83]
	8,6	Rb ⁺	0,3	—	0,64	[84]
	8,6	Rb ⁺	25	—	1,38	[84]
	8,6	Cs ⁺	0,3	—	0,66	[83]
	8,6	Cs ⁺	25	—	1,37	[83]
	24	Cs ⁺	0,3	—	3,32 ³ *	[83]
	24	Cs ⁺	25	—	7,3 ³ *	[83]
	8	Ag ⁺	25	—	0,38	[75]
	8,6	Ag ⁺	0,3	—	0,26	[83]
	8,6	Ag ⁺	25	—	0,64	[83]
	16	Ag ⁺	0,3	—	0,10	[83]
	16	Ag ⁺	25	—	0,28	[83]
	24	Ag ⁺	0,3	—	3,36 ³ *	[83]
	24	Ag ⁺	25	—	1,13 ³ *	[83]
	16	Sr ²⁺	0,3	—	0,60 ⁴ *	[83]

Марка ионита	Массовое содер- жание ДВБ, %	Противоион	Тем- пера- тура, °С	Концен- трация раство- ра, мг- экв/мл	Коеф- фициент диффу- зии $\bar{D} \times$ $\times 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$	Литературный источник
Dowex A-1	16	Sr^{2+}	25	—	$2,98^{4*}$	[83]
	8	Ba^{2+}	—	—	$7,92^{3*}$	[85]
	4	Zn^{2+}	25	—	0,40	[75]
	8	Zn^{2+}	25	—	0,23	[75]
	12	Zn^{2+}	25	—	0,21	[75]
	24	Zn^{2+}	25	—	$2,63^{4*}$	[83]
	8	Al^{3+}	25	—	$6,45^{3*}$	[75]
	24	Y^{3+}	0,3	—	$0,59^{5*}$	[83]
	24	Y^{3+}	25	—	$2,18^{5*}$	[83]
	4	Br^-	3,4	—	3,2	[84]
	8	Br^-	3,4	—	1,11	[84]
	16	Br^-	0,3	—	$1,53^{5*}$	[83]
	16	Br^-	3,4	—	0,24	[84]
	16	Br^-	25	—	$5,10^{5*}$	[83]
	—	Na^+	29	0,08 (pH=3,2)	0,12	[86]
	—	Na^+	29	0,1 (pH=7,6)	1,1	[86]
	—	Na^+	29	0,1 (pH=12,6)	0,67	[86]
	—	Zn^{2+}	29	0,2	$5,1^{4*}$	[86]
	—	Zn^{2+}	29	0,2	$9,1^{4*}$	[86]
	—	Zn^{2+}	29	0,4	$7,4^{4*}$	[86]
Аниониты**	—	Co^{2+}	29	—	$6,1^{4*}$	[86]
	—	Co^{2+}	29	—	$7,4^{4*}$	[86]
AB-17	—	Co^{2+}	29	—	$7,5^{4*}$	[86]
	6	Cl^-	—	—	2,18	[87]
	6	I^-	40	—	0,82	[81]
	6	I^-	20	—	2,18	[81]
	6	I^-	60	—	1,86	[81]
	—	I^-	25	—	0,77	[81]
AB-27	4	Cl^-	25	—	1,85	[81]
	8	Cl^-	25	—	0,76	[81]
	16	Cl^-	25	—	0,40	[81]
	4	Cl^-	50	—	2,70	[81]
	8	Cl^-	50	—	1,30	[81]
	16	Cl^-	50	—	0,90	[81]
	4	Cl^-	75	—	3,40	[81]
	8	Cl^-	75	—	1,80	[81]
	16	Cl^-	75	—	1,40	[81]

* Значения \bar{D} определены на основе измерения электропроводности по уравнению (2.81).

** Значения \bar{D} определены на основе измерения радиактивности.

^{3*} Порядок величины 10^{-8} .

^{4*} Порядок величины 10^{-9} .

^{5*} Порядок величины 10^{-10} .

2.3. ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Схемы процесса регенерации ионитов можно классифицировать в зависимости от особенностей их организации на следующие группы: 1) прямоточная (поточная) и противоточная — по организации направления движения раствора в цикле сорбция — регенерация; 2) периодическая и непрерывная — по временной организации процесса; 3) одностадийная и многостадийная — по сложности процесса регенерации.

Прямоточная (поточная) регенерация применяется наиболее часто в процессах ионного обмена; при этом направление потока регенеранта и потока, из которого происходит извлечение компонента на стадии сорбции, совпадает.

При противоточной регенерации регенерант подают в ионитовый слой в направлении, противоположном очищаемому раствору в стадии сорбции. Часть слоя ионита, являющаяся замыкающей на стадии сорбции, регенерируется более эффективно, чем при прямоточной регенерации. В связи с этим может быть снижена степень регенерации остальной части слоя за счет уменьшения расхода регенеранта, к тому же без существенного изменения качества последующей очистки. Аппаратурное оформление противоточной регенерации сложнее, чем прямоточной, так как в последнем случае не требуется иметь в ионитном фильтре оба (верхнее и нижнее) дренажных устройства. Однако применение противоточной регенерации практически исключает специальную операцию по взрыхлению слоя во избежание его уплотнения и повышения гидравлического сопротивления.

Периодическая регенерация может быть осуществлена как в динамических условиях, когда раствор подается непрерывно в течение регенерационного цикла, так и ступенчатым способом. Ступенчатая регенерация и отмывка заключается в чередовании быстрого заполнения фильтра регенерирующим раствором (в стадии регенерации) или водой (в стадии процесса отмывки) и выдержки ионита в неподвижной жидкости в течение 5–8 мин. Такой способ ведения регенерации исследовался в работе [88] с целью увеличения эффективности регенерации и сокращения количества воды, расходуемой на отмывку ионита от продуктов регенерации и избытка регенерирующего агента.

В практике [9] известны различные методы регенерации: с рециркуляцией части регенерата (использование возвратов), с последовательным повышением концентрации регенеранта, регенерация одно- и многостадийная и т. д.

Регенерация ионита может быть осуществлена в одну стадию, т. е. достаточно пропустить через слой ионита определенное количество регенерирующего раствора (пусть даже в течение длительного времени) с одной и той же исходной или разной концентрацией раствора. При такой схеме регенерации возможно осуществить рециркуляцию части регенерата. Идея рециркуляции состоит в том, что основная масса десорбируемого компонента извлекается в начале процесса регенерации и получаемый на этой стадии регенерат имеет наибольшую концентрацию

либо извлекаемой примеси, либо извлекаемого ценного продукта. Последующие порции регенерата после прохождения через слой ионита могут быть использованы в начальной стадии следующего регенерационного цикла. Регенерационный процесс с рециркуляцией части регенерата позволяет существенно сократить не только расходы реагентов, но и объем сбрасываемых при этом стоков [9].

Метод последовательного повышения концентрации регенеранта также эффективен, если в начальной стадии регенерационного процесса возможно выделение осадка в слое (например, при переводе катионита в Са-форме в Н-форму растворами H_2SO_4). Как правило, последовательное повышение концентрации сочетается с рециркуляцией.

Уменьшения расхода реагентов можно достичь, используя метод последовательной регенерации ионитов различной степени ионизации. Он заключается в том, что отработанную порцию регенерата вновь используют для последовательной обработки (регенерации) другого слабоионизированного ионита (слабокислотного или низкоосновного). Например, сильнокислотный катионит в солевой форме регенерируют раствором кислоты, а полученный регенерат, содержащий одновременно кислоту и соль, используют в дальнейшем для регенерации солевой формы слабокислотного катионита, переводя последний в Н-форму.

В ряде случаев в силу трудности десорбции поглощенного компонента и требований, предъявляемых к концентрации получаемого раствора, выгоднее или необходимо проводить процесс регенерации в две-три стадии. Таким примером двухстадийной регенерации может служить „обратная” и „прямая” регенерация катионита КУ-1, используемого вместе с анионитами ЭДЭ-10П и АН-1 в непрерывной очистке полупродуктов ксилитного производства [89]. При данной схеме сорбция веществ осуществляется в трех последовательно расположенных фильтрах: минеральные кислоты сорбируются на анионите АН-1, катионы зольных элементов — на катионите КУ-1 и органические кислоты — на смоле ЭДЭ-10П. Исследования показали [89], что процесс регенерации как анионитов АН-1 и ЭДЭ-10П, так и КУ-1 выгоднее вести 5 % раствором соды („обратная” регенерация для КУ-1). Если для анионитов АН-1 и ЭДЭ-10П после фильтрования содового раствора стадия регенерации заканчивается, то для перевода катионита КУ-1 в Н-форму требуется „прямая” регенерация с использованием 2%-ной серной кислоты. Продолжительность проведения такой двухстадийной регенерации катионита КУ-1 составляет: для „обратной” регенерации — 40 мин (примерно такое же время затрачивается и для регенерации анионитов), для „прямой” регенерации — 15 мин, причем степень регенерации достигает более 90 %.

К многостадийной регенерации относится и так называемая „экстрактивная” регенерация [90]. Примером такой регенерации является извлечение из анионита АВ-17 *n*-трет-бутилпирокатехина с помощью 2 н. раствора H_2SO_4 с добавкой экстрагента и с последующим переводом сильноосновного анионита АВ-17 в исходную ОН-форму раствором едкого натра.

Многостадийная регенерация используется не только в том случае, когда трудно извлечь продукт (или примесь) из сорбента „прямой” регенерацией, но и тогда, когда для восстановления, или химической конверсии [9], регенерата проводят его специальную химическую либо электрохимическую обработку. Обычно это применяется в том случае, когда регенерант используется неполностью и необходимо избежать его потерь. Примером такой химической регенерации является извлечение из катионитовых фильтров ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} раствором хлористого натрия; последний после регенерации обрабатывают раствором соды. Катионы жесткости при этом выделяются в осадок в виде карбонатов, а обработанный раствор вновь используют для регенерации.

Электрохимическая очистка регенератов позволяет практически полностью восстанавливать регенерирующий раствор и возвращать его в регенерационный цикл, причем без каких-либо загрязнений окружающей среды [9].

Авторы работы [91] проводили регенерацию смеси сульфата натрия и едкого натра, получая при этом чистые каустическую соду и серную кислоту. Применяемый для этой цели электролизер состоял из двух камер, разделенных катионообменной мембраной. Использован был также и более сложный элемент из трех отделений с двумя перегородками из катионитовой и анионитовой мембран, служащий для одновременной регенерации кислотных и щелочных растворов.

На рис. 2.8 представлены возможные варианты схем [91] для электроионитной очистки кислотных и щелочных стоков. Экспериментальная проверка этих схем показала принципиальную возможность их применения для удаления примесей из отработанных растворов кислоты и щелочи.

В работе [92] исследовано извлечение серной кислоты из регенерата катионитового фильтра, содержащего в отработанном 1 н. растворе H_2SO_4 сульфаты никеля (0,26 н.), хрома (0,43 н.), железа (0,72 н.), методом электродиализа с ионообменной мембраной. Выделение и концентрирование 2 н. серной кислоты показало, что ионы никеля (II), хрома (III), железа (III) практически не увеличивают продолжитель-

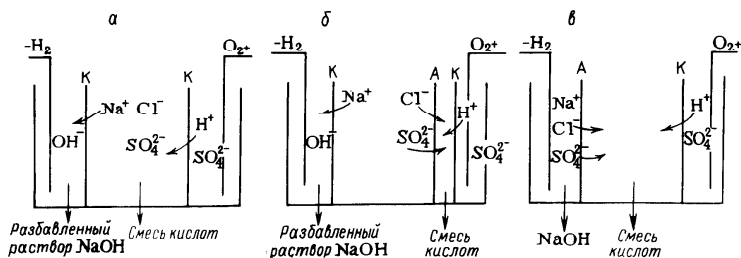


Рис. 2.8. Возможные варианты схем (а–в) для электроионитной очистки кислотных и щелочных стоков

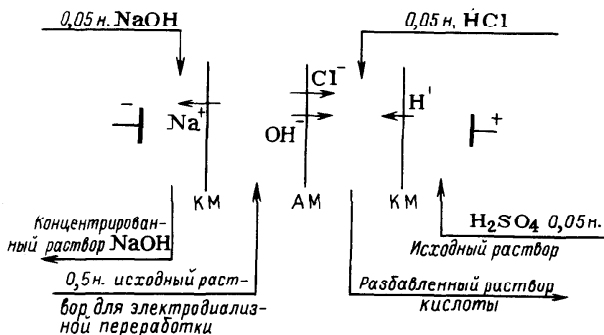


Рис. 2.9 Схема электродиализной ячейки при переработке регенератов анионитовых фильтров

ность процесса регенерации кислоты и существенно не влияют на затраты электроэнергии при довольно низком выходе по току.

В работах [93, 94] рассмотрены вопросы переработки регенератов анионитов АВ-17 и ЭДЭ-10П с целью получения 0,5 н. раствора щелочи. Выход щелочи (NaOH) по току составил 93 %. Затраты электроэнергии на получение 1 г-экв щелочи составили 0,173 кВт · ч. Содержащиеся в регенерате органические вещества и кремнекислый натрий не оказывают влияния на кинетику процесса получения концентрированной щелочи. Однако при более высоких концентрациях органических веществ (при перманганатном окислении более 10 мг O_2 /л) работа мембран ухудшается. Поэтому необходимо строго соблюдать режим регенерации ионитов, чтобы предотвратить их деструкцию.

В промышленном аппарате была достигнута производительность 20 л 0,5 н. NaOH/(ч · м² ячейки). Максимальное значение выхода по току соляной кислоты не превышает 20 %. При работе использовался четырехкамерный элемент, схема которого дана на рис. 2.9.

Выбор той или иной схемы организации процесса регенерации будет зависеть от совместного рассмотрения и решения основных вопросов, относящихся к химико-технологическим, экологическим и экономическим проблемам.

2.4. ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТОВ

2.4.1. Регенерация катионитов от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}

Ионный обмен широко используется в различных производствах для удаления солей жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} из промышленных растворов (очистка хромосодержащих электролитов), в процессах водоподготовки и т. д.

Рациональное использование ионообменной технологии, при котором должны быть учтены экологические и экономические проблемы, требует рассмотрения многих вопросов, связанных не только с собственной стадией сорбции, но и с последующей за ней стадией регенерации. Основные из этих вопросов следующие.

1. Выбор типа ионита, который должен учитывать высокую селективность смолы на стадии сорбции и легкость ее последующей регенерации.

2. Организация технологической схемы ионообменного процесса, определяемая условиями проведения как стадии сорбции, так и стадии регенерации в рамках конкретного производства.

3. Определение рациональных параметров стадии регенерации: типа регенерирующего раствора, его концентрации, скорости подачи регенеранта, степени регенерации ионита, количества регенерирующего раствора и т. д.

Исследования с использованием экспериментальных методов и математического моделирования позволяют найти приемлемое решение отмеченных задач для практического приложения. В настоящем разделе представлены результаты экспериментальных исследований регенерации ионитов и их анализ.

В работе [95] изучалась регенерация различных типов ионитов ионом Ca^{2+} соляной кислотой. В табл. 2.4 приведены данные по регенерации ионитов в зависимости от затрат кислоты при скорости пропуска раствора HCl , равной 5 м/ч.

Данные табл. 2.4 позволяют сделать ряд общих выводов.

1. Оптимальные концентрации реагентов для регенерации катионитов даже с одинаковыми активными группами значительно различаются.

2. Слабокислотные катиониты (например, КБ-4П-2) восстанавливают свою обменную емкость практически на 100 % при затрате 125–200 % соответствующих реагентов [96]. Однако использование этих ионитов ограничено степенью минерализованности воды. В работе [97] исследо-

Таблица 2.4. Регенерация катионитов соляной кислотой

Ионит	Концентрация, н	Расход регенеранта * при степени регенерации (в%)				
		35	50	75	90	99
КУ-2-8	2	0,38/108	0,60/120	1,8/240	3,8/122	8,75/875
КУ-1	0,5	0,40/114	0,80/160	3,0/400	6,6/733	14,0/140
КУ-36	1,0	0,40/114	0,60/120	1,6/213	4,6/510	13,3/133
КБ-4П-2	0,1	0,40/114	0,60/120	1,2/160	2,1/230	6,8/680
Сульфоголь	0,5	0,40/114	0,72/114	1,6/213	3,2/360	7,1/71

* Расход соляной кислоты дается в долях НОЕ смолы (числитель) и в % (знаменатель) от стехиометрически необходимого количества для получения заданной восстановленной емкости катионита.

вана регенерация слабокислотного катионита КБ-410П и установлено, что данный катионит при кислотно-щелочной регенерации имеет высокие показатели при работе на водах со значительной жесткостью (до 60 мг-экв/кг). Недостатком катионита является его низкая осмотическая стойкость, чем обуславливается значительное повышение гидравлического сопротивления слоя загрузки в процессе эксплуатации фильтра.

3. Практически стопроцентное использование кислоты при регенерации катионитов возможно только в случае восстановления 25–30 % от их полной обменной емкости. При регенерации катионитов КУ-2, КУ-36 и СУ на 50–75 % для полного использования кислоты потребуются резервный отработанный фильтр или емкость для сбора и повторного использования кислоты.

4. Восстановление обменной емкости катионитов более чем на 75–80 % выходит за рамки целесообразности, если речь не идет о каких-то специальных задачах.

На основе обработки экспериментальных данных [95] предложено уравнение для зависимости степени регенерации ионита от относительного расхода регенеранта при его оптимальной концентрации:

$$a = 1 - (1 - a_0)^{\mu k}, \quad (2.82)$$

где μ — относительный расход регенеранта, экв/экв ПОЕ; a_0 — регенерируемость ионита при $\mu = 1$; k — коэффициент, учитывающий специфичность взаимодействия вытесняемых ионов и ионов регенеранта с ионитом.

При регенерации катионитов КУ-2, КУ-1, СУ, КУ-4П-2 в кальциевой форме величина a_0 принимает, соответственно, значения 0,6; 0,53; 0,7; 0,42, а коэффициент k — 0,67; 0,56; 0,8; 0,8. При регенерации КУ-2-8 в натриевой форме $a_0 = 0,669$ и $k = 1,2$.

На рис. 2.10 представлены результаты определения оптимальной концентрации кислоты при регенерации катионитов.

Для увеличения коэффициента использования кислоты, а тем самым и повышения экономичности процесса, целесообразно повторное использование конечных фракций регенерирующего раствора, или так называемых возвратов. Данные по использованию возвратов при регенерации катионита КУ-1, находившегося в кальциевой форме, представлены в табл. 2.5 [98].

Применительно к процессу водоподготовки экспериментально показано, что если в замыкающих колоннах остается около 10 % кальция, то качество обессоленной воды на стадии сорбции не снижается. Это объясняется незначительным остатком солей в воде, поступающей в катионитные колонны второй ступени. Благодаря этому раствор кислоты, образующийся в результате ионного обмена в верхней части фильтрующего слоя, имеет столь малую концентрацию, что не способен десорбировать кальций, находящийся в нижней части колонны [98]. Из данных табл. 2.5 следует, что для поддержания высокого качества воды, необходимо использовать второй и третий варианты регенерации КУ-1, при которых

содержание кальция, оставшегося в слое смолы, не превышает 10 %.

Таким образом, наиболее экономичным способом регенерации катионита в замыкающих колоннах при глубоком обессоливании воды является такой, где применяется шесть эквива-

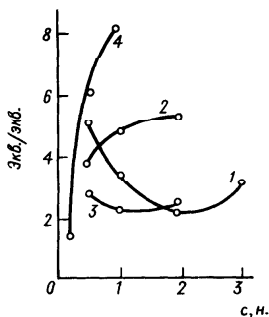


Рис. 2.10. Удельный расход соляной кислоты в зависимости от концентрации при восстановлении на 80 % обменной емкости катионитов:

1 - КУ-2-8; 2 - КУ-1; 3 - КУ-36; 4 - КБ-4П-2; скорость фильтрования 5 м/ч

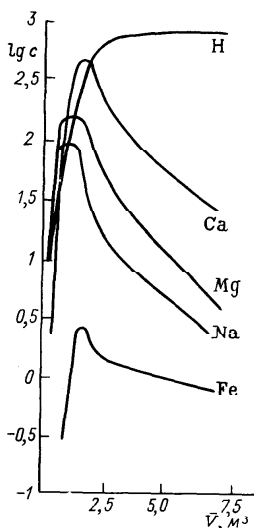


Рис. 2.11. Кривые десорбции катионов при регенерации катионита КУ-1 шестью эквивалентными объемами 1 н. соляной кислоты.

Значение с - в мг-экв/л

лентных объемов кислоты, из которых четыре представляют собой возврат. Указанный способ проверен в производственных условиях и применяется при обработке катионита в промышленных установках для обессоливания воды [98].

На рис. 2.11 показаны кривые регенерации, которые иллюстрируют послойное распределение ионов в смоле при обессоливании воды [91].

Таблица 2.5 Регенерация Ca^{2+} из катионита КУ-1 соляной кислотой

Вариант регенерации	Общее количество регенерирующего раствора, экв. объем	Извлечение Ca^{2+} чистой кислотой, %	Извлечение Ca^{2+} при использовании возвратов, %			
			первый возврат	второй возврат	свежая кислота	всего
1	3	89,3	52,3	13,3	15,9	81,5
2	6	97,5	55,3	14,0	23,7	93,0
3	9	98,5	58,7	15,3	22,0	96,0

В работе [99] исследовалась возможность сокращения расхода азотной кислоты при регенерации катионита КУ-2, работающего в схеме очистки хромосодержащих сточных вод до проскока ионов Ca^{2+} при концентрации 0,02 – 0,03 мг-экв/л.

На рис. 2.12 показаны кривые регенерации, полученные при восстановлении емкости катионита КУ-2 пятью и двумя эквивалентными объемами азотной кислоты различной концентрации.

Исходя из необходимости сокращения объема регенерирующих растворов, времени регенерации и увеличения степени регенерации, целесообразно проводить регенерацию азотной кислотой с концентрацией 1,75 – 2,0 н. При сокращении расхода кислоты с 5 до 2 эквивалентных объемов рабочая обменная емкость уменьшается с 4,8 до 3,0 мг-экв/г, а расход кислоты – с 14 до 5 л/м³ очищенного стока. При дальнейшем снижении расхода кислоты наблюдается резкое уменьшение обменной емкости (РОЕ) катионита КУ-2 [99].

Как показано на рис. 2.13, возможно сократить расход азотной кислоты на регенерацию КУ-2 до 2 эквивалентных объемов на 1 эквивалент сорбированных ионов и ее концентрацию с 2,0 до 1,75 н.

При регенерации катионита КУ-2 от ионов Ca^{2+} серной кислотой возникают значительные технологические затруднения, связанные с опасностью загипсовывания фильтров. Эта проблема не возникает, если в качестве регенеранта применять более дорогую соляную кислоту. Экономичное использование ее на установках небольшой производительности (до 2–15 м³/ч) достигается при частичном рецикле регенерирующего

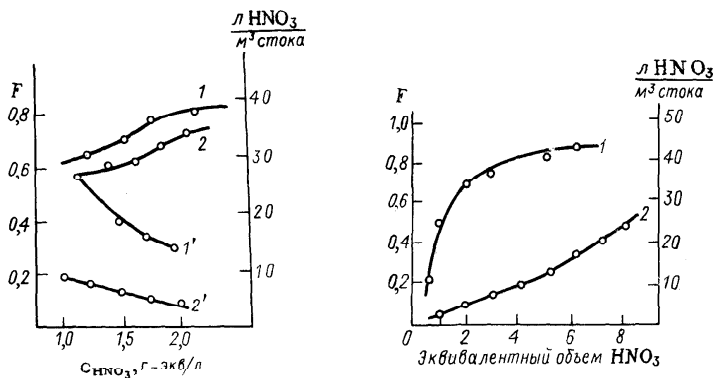


Рис. 2.12. Регенерация катионита КУ-2 азотной кислотой:

1,2 – степень регенерации катионита; 1', 2' – удельный расход кислоты; 1,1' – 5 эквивалентных объемов кислоты; 2,2' – 2 эквивалентных объема кислоты

Рис. 2.13. Регенерация катионита КУ-2 азотной кислотой:

1 – степень регенерации катионита; 2 – удельный расход 1,75 н. кислоты в пересчете на 1 м³ очищаемого раствора

Таблица 2.6. Регенерация катионита КУ-2 в Са-, Мг- и Na- форме

Кислота	Концентрация кислоты, н.	Количество кислоты,* экв/экв	Десорбция, % ПОЕ	Использование кислоты, %	Десорбция кальция, % от сорбированного количества
HCl	0,1	4,0	84	21	77
H ₂ SO ₄	0,4 + 1,0**	2 + 2	76	19	25
	0,5 + 0,7	1 + 3	85	21	50
	0,5 + 0,7	0,5 + 1,5	58	29	24
	0,5 + 0,7	0,5 + 2,5	65	22	35

* Полная обменная емкость (ПОЕ) смолы КУ-2 равна 1,6 мг- экв/мл.

** Последовательно.

раствора [100]. Однако стандартные фильтры большой производительности не допускают применение соляной кислоты. Тем не менее, в работе [101] проведено исследование возможности замены H₂SO₄ на HCl при регенерации отработанной катионообменной смолы типа Индион 225, используемой на станции деминерализации воды мощностью 240 м³/ч. Установлено, что использование 30 %-ной HCl вместо 90 %-ной H₂SO₄ приводит к существенному улучшению процесса регенерации и заметно повышается емкость смолы при длительной работе. Годовой расход кислоты (в пересчете на 100 %) сокращается с 689 до 83 т. Отмечается, что при использовании HCl упрощается эксплуатация установки, т. е. устраняется опасность выпадения в осадок CaSO₄. Показано, что стоимость необходимой для регенерации HCl в 50 раз меньше стоимости H₂SO₄. Безусловно, при переходе на регенерацию HCl потребовались изменения в технологии и применяемом оборудовании.

В работе [96] слой катионита КУ-2 регенерировали серной и соляной кислотами разной концентрации. Результаты исследования представлены в табл. 2.6.

Из данных табл. 2.6 следует, что при регенерации КУ-2 серной кислотой происходит падение обменной емкости фильтра вследствие загипсовывания фильтров, в результате которого имеет место накопление сульфата кальция на поверхности и внутри зерен [96].

Известно несколько способов, позволяющих избежать загипсовывания катионита [102].

1. Процесс образования осадка можно предотвратить путем добавления в регенерирующий раствор веществ, тормозящих кристаллизацию сернокислого кальция. В качестве такой добавки может применяться гексаметафосфат натрия, обладающий свойством образовывать растворимые комплексные соли [102].

2. Применение многостадийной (двойной) регенерации, основанной на замещении сорбированного иона кальция на ион натрия с последующим вытеснением его серной кислотой [103].

3. Применение регенерации с последовательным повышением концентрации регенеранта [104].

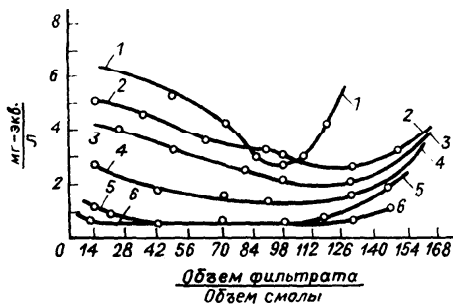


Рис. 2.14. Остаточное содержание ионов Na^+ в фильтрате при сорбции 0,01 н. раствора NaCl на катионите КУ-2, регенерированном серной кислотой:

1 — 1,0; 2 — 1,25; 3 — 1,5;
4 — 2,0; 5 — 3,0; 6 — 3,5
экв. кислоты / экв. ПОЕ
смолы

4. Организация технологической схемы процесса ионного обмена с учетом особенностей конкретного производства.

Это позволяет в ряде случаев рационально организовать стадию регенерации и избежать загипсовывания. Примером использования такого подхода может быть процесс обессоливания воды [96]. Катионит КУ-2, насыщенный только ионами натрия, значительно лучше регенерируется серной кислотой; при этом процент использования кислоты достигает 30 — 60.

Целесообразно проводить процесс обессоливания таким образом, чтобы катионит КУ-2 сорбировал из воды только ионы натрия. Для этого необходимо осуществить разделение катионов жесткости от катионов натрия. Подходящим материалом для такого разделения могут служить катионит КБ-4П-2 или сульфуголь [96].

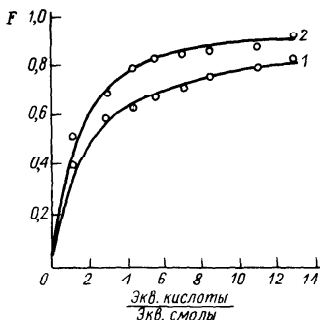
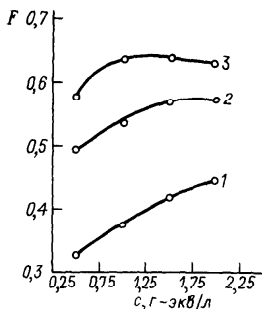


Рис. 2.15. Влияние концентрации серной кислоты на десорбцию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с катионита КУ-2 при скорости фильтрования 2 м/ч:

1 — Ca^{2+} ; 2 — Ca^{2+} и Mg^{2+} ; 3 — Mg^{2+}

Рис. 2.16. Регенерация катионита КУ-2 от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} серной кислотой:

1 — 0,4; 2 — 1,0 н. H_2SO_4

При высоте слоя сульфогугля 1,5 м для практически полной регенерации его достаточно 50 — 100 %-го избытка кислоты. Предлагается также возможным использовать для регенерации сульфогугольного фильтра кислые

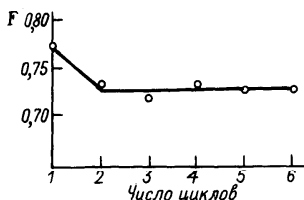


Рис. 2.17. Зависимость степени регенерации катионита КУ-2 от числа регенерационных циклов с повторным использованием регенерата

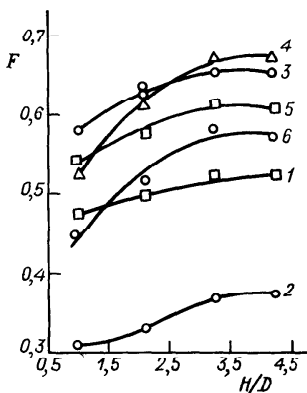


Рис. 2.18. Влияние соотношения высоты и диаметра слоя катионита КУ-2 на десорбцию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :

1,2 — Ca^{2+} ; 3,4 — Mg^{2+} ; 5,6 — Ca^{2+} и Mg^{2+} ; скорость фильтрования H_2SO_4 (в м/ч) : 1, 3, 5 — 0,7 ; 2,4, 6 — 2,5

сбросные воды после регенерации катионита КУ-2, отработавшего только по ионам натрия.

Регенерацию системы КУ-2 — СУ, где КУ-2 насыщен ионами натрия, а СУ — ионами кальция и магния в том соотношении, в каком они находились в исходной воде, можно провести при затратах серной кислоты, равных в среднем 1,5 экв. на 1,0 экв. десорбированных ионов.

Качество фильтрата при обессоливании воды с минерализованностью 10 мг-экв/л характеризуется данными рис. 2.14, из которого следует, что при затратах серной кислоты в количестве 2,5 — 3 экв/экв можно получить Н-катионированную воду, деминерализованную от катионов на 90 — 95 %, в количестве 100 — 120 объемов фильтрующего слоя [96].

В работе [104] исследованы технологические условия регенерации КУ-2, которая проводилась методом последовательного повышения концентрации серной кислоты. Доля сорбированного иона кальция в катионите составляла примерно 35 % от рабочей обменной емкости (РОЕ), суммарной по ионам кальция и магния. Эксперименты показали, что лишь при концентрации серной кислоты, равной 2,5 г-экв/л и выше, происходит видимое образование осадка в катионитовом слое. Причем до концентрации 0,4 г-экв/л серной кислоты не наблюдается выпадение осадка не только в колонне, но и ни в одной из фракций регенерата даже после суточного стояния. В интервале концентраций 0,5 — 2,0 г-экв/л осадок образуется лишь в нескольких фракциях, соответствующих фронтальной зоне регенерирующего раствора, и тем обильнее и быстрее

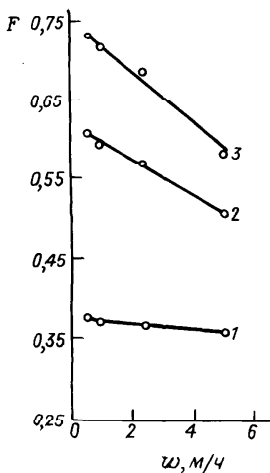


Рис. 2.19. Влияние скорости фильтрования H_2SO_4 на десорбцию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с катионита КУ-2:

1 — Ca^{2+} ; 2 — Ca^{2+} и Mg^{2+} ; 3 — Mg^{2+}

(в интервале 30 — 80 мин), чем выше концентрация кислоты.

На рис. 2.15 показано влияние концентрации серной кислоты на десорбцию кальция и магния из катионита КУ-2. Степень извлечения ионов кальция возрастает с увеличением концентрации регенерирующего агента. В то же время количество переходящих в регенерат ионов магния, начиная с некоторой концентрации кислоты (1,0 г-экв/л), практически не изменяется, что хорошо согласуется с литературными данными [102].

Использование концентраций кислоты выше 1,0 — 1,25 г-экв/л дает сравнительно небольшое преимущество при регенерации,

увеличивая в то же время опасность загипсовывания катионита.

Интегральные кривые регенерации катионита КУ-2 растворами серной кислоты с концентрациями 0,4 и 1,0 н. представлены на рис. 2.16 [104].

При использовании 1 н. серной кислоты в качестве регенеранта основная доля насыщенных ионов (78 %) удаляется из катионита при прохождении первых 4 эквивалентов кислоты. Последующие 4 эквивалента извлекают всего лишь 10 % катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Таким образом, использовать для регенерации более 4 эквивалентов 1 н. кислоты экономически нецелесообразно. Однако при регенерации 1 н. раствором имеет место выпадение сульфата кальция в первых фракциях регенерата, что создает опасность загипсовывания катионита. Наиболее выгодным вариантом является регенерация четырьмя эквивалентами серной кислоты, первый из которых имеет концентрацию 0,4 н., а остальные — 1 н. [104].

Исследовалась также возможность проведения регенерации с использованием возвратов [104]. При этом регенерат от третьего эквивалента разбавляли до содержания кислоты 0,4 г-экв/л промывными водами для отмывки катионита КУ-2 от кислоты до необходимой степени (достаточно 2,6 объема конденсата при удельной нагрузке 18 — 20 $м^3 / (м^2 \cdot ч)$). Этот раствор использовали в следующем цикле в качестве первого эквивалента, а в качестве второго — неразбавленный регенерат от четвертого эквивалента предыдущего цикла. Третий и четвертый эквиваленты в каждом цикле представляли собой свежеприготовленные растворы технической серной кислоты 1 н. концентрации. Результаты регенерации представлены в виде графика на рис. 2.17, из которого следует, что после проведения двух начальных циклов состав направляемых в рецикл регенератов

стабилизируется и степень регенерации катионита поддерживается в каждом последующем цикле практически на одном уровне (72 – 73 %).

Представленные на рис. 2.18 результаты показывают влияние соотношения геометрических размеров фильтра H/D (высота/диаметр) на степень регенерации. При $H/D \geq 3$ степень регенерации остается постоянной. С учетом того, что гидравлическое сопротивление зернистого слоя незначительно лишь при $H/D \leq 1,5$, именно это соотношение и рекомендуется в качестве оптимального для промышленных аппаратов.

Как и следовало ожидать, с увеличением скорости потока эффективность регенерации снижается. Кривые на рис. 2.19 иллюстрируют это положение.

Однако, как отмечают авторы работы [104], на практике едва ли возможно использовать величины линейных скоростей менее 0,75 – 1,0 м/ч, не нарушая при этом технологического темпа процесса. Соответственно этим величинам при $H/D = 1,5$ для катионитовых слоев любых размеров удельная нагрузка при регенерации должна быть в пределах 8,6 – 11,5 м³/(м² · ч).

2.4.2. Регенерация катионитов от ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}

Обычно на практике для регенерации катионита КУ-1, насыщенного мелью, применяют растворы HCl , H_2SO_4 , NaCl . Однако ее недостатком является то, что на извлечение остаточных количеств ионов Cu^{2+} затрачивается слишком много регенеранта.

Кроме этих регенерантов в работе [105] использовали 0,1 н. раствор трилона Б (подщелоченный до $\text{pH} \approx 8$). Следует отметить, что трилон Б образует комплексные анионы $[\text{CuEdta}]^{2-}$ с константой нестойкости $1,6 \cdot 10^{-19}$, имеющей гораздо меньшее значение, чем константа нестойкости комплексного аниона $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ($2,4 \cdot 10^{-6}$), образуемого ионами Cl^- . Поэтому можно ожидать, что раствор трилона Б будет лучше регенерировать катионит от ионов Cu^{2+} , чем растворы соляной и других кислот. Данные по регенерации катионита КУ-1 сведены в табл. 2.7.

Примененные для регенерации растворы кислот и хлористого натрия не приводили к полной регенерации смолы.

В производстве искусственного волокна при утилизации сточных вод ионы Co^{2+} используются для получения катализатора необходимого состава, в котором в качестве аниона должен присутствовать только ион CH_3COO^- . Для сорбции ионов Co^{2+} применялся катионит КУ-1 или КУ-2 в различных формах. Авторами выполнено исследование с целью выбора типа регенерирующего раствора и его концентрации. Регенерацию рекомендуется проводить растворами уксусной кислоты с концентрацией 12 г/л при добавлении солей либо ацетата натрия, либо аммония. На рис. 2. 20 представлены выходные кривые регенерации катионита КУ-1 при различных скоростях фильтрования.

Данные рис. 2.21 иллюстрируют процесс регенерации катионита КУ-2 в зависимости от концентрации соли, добавляемой в регенерант. Удовлетворительные результаты получаются при концентрации ацетата аммония

Таблица 2.7. Данные по регенерации катионита КУ-1 от ионов Cu^{2+}

Регенерант	Количество исходной сорбированной меди, мг-экв	Количество извлеченной меди, %	Регенерант	Количество исходной сорбированной меди, мг-экв	Количество извлеченной меди, %
2 н. H_2SO_4	2,540	99,8	2 н. H_2SO_4	0,635	87,8
2 н. HCl	2,540	94,0	2 н. HCl	0,635	99,4
2 н. NaCl	2,540	86,7	2 н. NaCl	0,635	73,9
0,1 н. трилон Б	2,540	100	0,1 н. трилон Б	0,635	100
2 н. H_2SO_4	1,270	99,5	2 н. H_2SO_4	0,274	80,3
2 н. HCl	1,270	90,5	2 н. HCl	0,274	99,5
2 н. NaCl	1,270	76,4	2 н. NaCl	0,274	25,0
0,1 н. трилон Б	1,270	100	0,1 н. трилон Б	0,274	100

в растворе регенеранта 1,3 н. и скорости фильтрования приблизительно 5,0 м/ч.

При очистке электролита хромирования в качестве ионообменного материала используется катионит КУ-2. Десорбцию железа и хрома из катионита КУ-2 осуществляли 20 % раствором H_2SO_4 [106].

Из рис. 2.22 следует, что при одной и той же степени десорбции объем регенеранта в случае применения 20 % раствора серной кислоты в два раза меньше расхода 10 % раствора H_2SO_4 . Таким образом, увеличение концентрации серной кислоты не уменьшает расхода последней, хотя время десорбции сокращается в два раза.

Значительные возможности сокращения расхода кислоты заключаются в многократном использовании в качестве регенерирующего

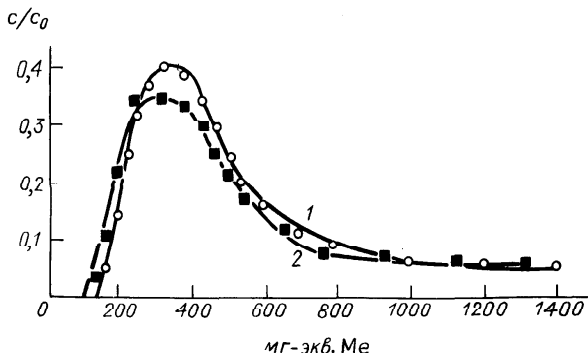


Рис. 2.20. Регенерация катионита КУ-1 в Со-форме 1,3 н. раствором ацетатной соли с добавлением 12 г/л уксусной кислоты:

1 — $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $w = 56$ мл/мин; 2 — CH_3COONa , $w = 32$ мл/мин; 1, 2 — $n_{\text{Cl}} = 0,45$ м

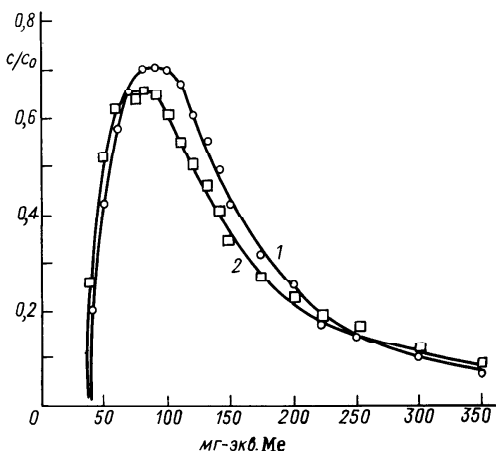


Рис. 2.21. Регенерация катионита КУ-2 в Со-форме 1,3 н. раствором ацетатной соли с добавлением 12 г/л уксусной кислоты:

1 — $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $w = 52$ мл/мин; 2 — CH_3COONa , $w = 55$ мл/мин; 1, 2 — $h_{\text{сдл}} = 0,45$ м

агента 20 % раствора H_2SO_4 . В этом случае степень извлечения составляет 96 %. Авторы работы [106] рекомендуют использовать один и тот же раствор 3–4 раза, причем обогащенный примерно до 6–7 г/л по Fe(III) раствор можно использовать для травления черных металлов.

Важным фактором, определяющим расход десорбента, является скорость фильтрования. Увеличение последней с 0,5 до 0,75 м/ч

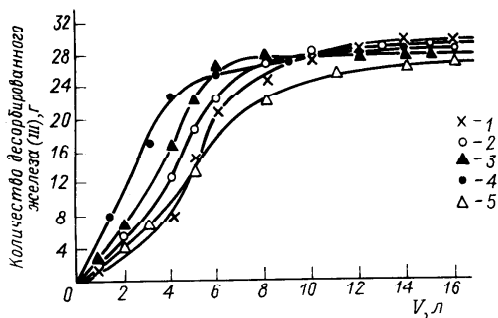


Рис. 2.22. Десорбция железа (III) с катионита КУ-2 серной кислотой:

1, 5 — 10 % раствор H_2SO_4 ; 2 — 10 % раствор H_2SO_4 + 3 % раствор H_3PO_4 ; 3 — 10 % раствор H_2SO_4 + 10 % раствор H_3PO_4 ; 4 — 20 % раствор H_2SO_4 ; 1, 2, 3 — $w = 0,5$ м/ч; 4, 5 — $w = 0,75$ м/ч

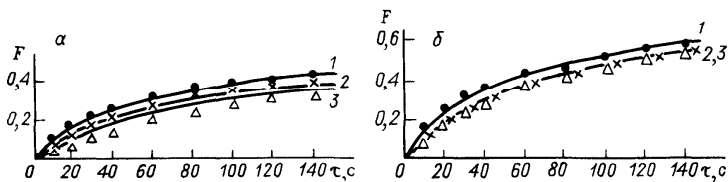


Рис. 2.23. Кинетические кривые регенерации катионита КУ-2-8 от ионов Fe^{3+} (а) и Co^{2+} (б):

1 — 1 н. HCl ; 2 — 1 н. H_2SO_4 ; 3 — 1 н. HNO_3

(рис. 2.22) не приводит к ускорению процесса десорбции, так как время десорбции остается прежним, а расход кислоты возрастает с 1,0 до 1,4 кг/кг смолы при степени извлечения 95 %. Поэтому скорость фильтрования следует поддерживать не более 0,5 м/ч.

Введение в состав регенерирующего раствора фосфорной кислоты в качестве комплексообразователя не дало значительного эффекта [106].

Как было отмечено, на практике регенерацию катионита КУ-2 осуществляют кислотами: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Однако выбор того или иного реагента обычно основывается не на закономерностях, связанных с собственно процессом ионного обмена, а на сравнении таких характеристик кислот, как летучесть, агрессивность и т. д. [103].

Исследования кинетики регенерации катионита КУ-2 от ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} для указанных выше кислот в диапазоне концентраций $c_0 = 0,1 \div 3,0$ н. показали [107], что в качестве регенерирующего агента целесообразно использовать соляную кислоту. Из рис. 2.23 следует, что при использовании HCl процесс регенерации протекает более интенсивно.

На кинетику процесса регенерации оказывает влияние концентрация регенерирующего раствора, особенно до $c_0 = 2$ н. Из сравнения кинети-

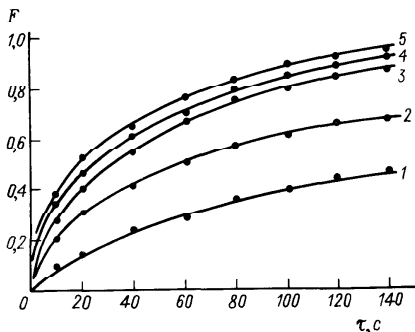
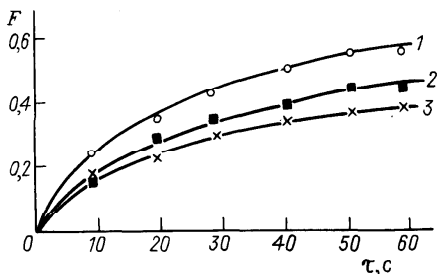


Рис. 2.24. Влияние концентрации HCl на кинетику регенерации катионита КУ-2-8 от ионов Cu^{2+} :

1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 1,0;
4 — 2,0; 5 — 3,0 н. HCl

Рис. 2.25. Кинетические кривые регенерации катионита КУ-2-8 от ионов Cu^{2+} серной кислотой:

1 — 1,0 н. H_2SO_4 ; 2 — 0,5 н. H_2SO_4 ; 3 — 0,9 н. H_2SO_4 + 0,1 н. CuSO_4



ческих кривых, представленных на рис. 2.24, следует, что увеличение концентрации кислот выше 1 н. является нецелесообразным, поскольку незначительное возрастание степени регенерации связано с большими затратами кислот.

Аналогичные зависимости (рис. 2.24) наблюдались для всех исследованных ионов и кислот в указанном диапазоне концентраций.

При исследовании кинетики процесса установлено, что по мере насыщения регенерирующего раствора десорбированным ионом скорость процесса резко уменьшается. Например, при регенерации катионита КУ-2-8 от ионов Cu^{2+} при соотношении ионов $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+} = 1,25$ в исходном растворе скорость процесса регенерации уменьшается в 10 раз по сравнению со скоростью регенерации при использовании кислоты той же нор-

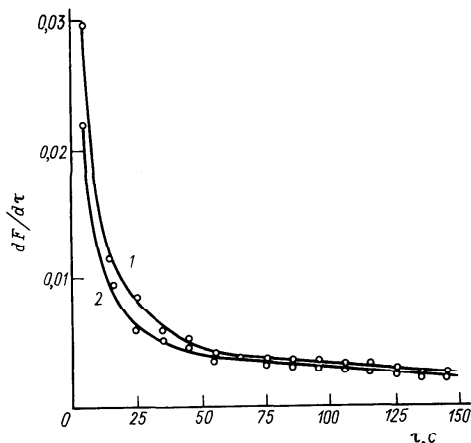


Рис. 2.26 Кривые скорости регенерации катионита КУ-2-8 от ионов Cu^{2+} :

1 — 1,0; 2 — 0,5 н. HCl

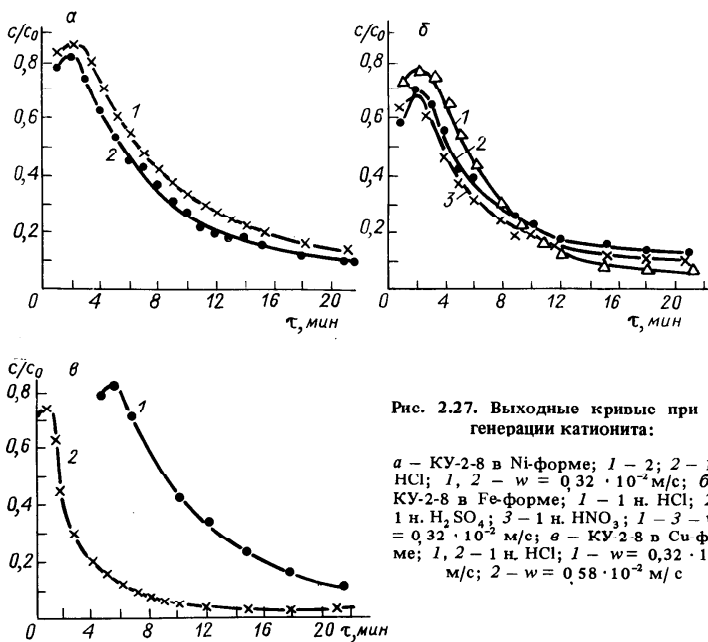


Рис. 2.27. Выходные кривые при регенерации катионита:

a — КУ-2-8 в Ni-форме; 1 — 2; 2 — 1 н. HCl; 1, 2 — $w = 0,32 \cdot 10^{-2}$ м/с; *б* — КУ-2-8 в Fe-форме; 1 — 1 н. HCl; 2 — 1 н. H_2SO_4 ; 3 — 1 н. HNO_3 ; 1 — 3 — $w = 0,32 \cdot 10^{-2}$ м/с; *в* — КУ-2-8 в Cu-форме; 1, 2 — 1 н. HCl; 1 — $w = 0,32 \cdot 10^{-2}$ м/с; 2 — $w = 0,58 \cdot 10^{-2}$ м/с

мальности, но не содержащей ионов Cu^{2+} в исходном растворе. Этот факт должен быть учтен при расчете регенерации в аппаратах с плотным слоем катионита КУ-2.

На рис. 2.25 приведены кинетические кривые по регенерации КУ-2-8 от ионов Cu^{2+} с использованием серной кислоты. Из рис. 2.25 следует, что при соотношении ионов $H^+/Cu^{2+} = 0,9/0,1$ процесс регенерации идет менее интенсивно, чем при регенерации „чистой“ 0,5 н. серной кислотой, не содержащей десорбируемого иона Cu^{2+} . Поэтому следует критически относиться к рекомендациям повторного использования возвратов. Для регенерации по схеме с возвратами можно использовать только тот регенерат, в котором концентрация извлекаемого компонента не превышает 0,1 н.

Из многочисленных экспериментальных данных по кинетике регенерации следует, что скорость процесса существенно зависит от типа кислоты и ее концентрации в основном при степенях регенерации F меньше 60 %. При больших степенях регенерации скорости процессов практически выравниваются (рис. 2.26).

На рис. 2.27 представлены типичные выходные кривые для регенерации катионита КУ-2-8 в аппарате с неподвижным слоем ионита в зависи-

Таблица 2.8. Регенерация катионита КУ-2-8 в Си-форме соляной кислотой

При 1 н. HCl и $w = 0,58 \cdot 10^{-2}$ м/с		При 1 н. HCl и $w = 0,16 \cdot 10^{-2}$ м/с		При 2 н. HCl и $w = 0,32 \cdot 10^{-2}$ м/с		При 3 н. HCl и $w = 0,32 \cdot 10^{-2}$ м/с	
F	λ	F	λ	F	λ	F	λ
0,013	0,19	0,090	0,33	0,081	0,51	0,104	0,76
0,144	0,38	0,233	0,56	0,163	0,63	0,310	1,14
0,271	0,83	0,370	0,77	0,307	0,88	0,447	1,52
0,418	0,97	0,498	1,00	0,406	1,14	0,565	1,90
0,545	1,36	0,611	1,20	0,501	1,39	0,661	2,28
0,601	1,56	0,705	1,44	0,585	1,64	0,739	2,66
0,697	1,94	0,779	1,67	0,657	1,90	0,799	3,04
—	—	0,801	1,78	0,690	2,03	—	—

мости от концентрации регенерирующего агента (а), его типа (б), скорости подачи регенерирующего раствора (в).

В табл. 2.8 и 2.9 приведены значения степени регенерации F катионита КУ-2-8 в Си-форме от удельного расхода кислот (HCl и H_2SO_4) для различных условий проведения процесса.

В табл. 2.8, 2.9 λ — удельный расход регенеранта, экв/экв; w — скорость фильтрования, м/с.

На рис. 2.28 приведены зависимости степени регенерации F для катионита КУ-2-8 в Ni- и Fe(III)-форме от удельного расхода кислоты. Обычно на практике проводят регенерацию до $F = 0,85$, если это не оговорено специальными технологическими требованиями [108]. Приведенные на рис. 2.28 данные показывают, что для достижения заданной степени регенерации требуется меньший расход соляной кислоты по сравнению с серной. Особенно велика эта разница в случае регенерации катионита КУ-2-8 от ионов Fe^{3+} : $\lambda_{HCl} = 5,5$ экв/экв и $\lambda_{H_2SO_4} = 15$ экв/экв при $F = 0,80$.

В работе [109] исследовали процесс регенерации катионита КФ-7 с фосфорсодержащими группами от ионов Fe(III). Данный катионит использовали в процессе очистки электролита блестящего никелирования от примесей железа. Для проведения процесса регенерации были опробованы различные комплексообразующие вещества (салициловая

Таблица 2.9 Регенерация катионита КУ-2-8 в Си-форме серной кислотой (скорость фильтрования $w = 0,32 \cdot 10^{-2}$ м/с)

При 1 н. H_2SO_4		При 2 н. H_2SO_4		При 1 н. H_2SO_4		При 2 н. H_2SO_4	
F	λ	F	λ	F	λ	F	λ
0,097	0,32	0,160	0,63	0,584	1,37	0,777	2,74
0,249	0,53	0,368	1,06	0,650	1,58	0,806	3,16
0,341	0,74	0,504	1,48	0,706	1,79	0,831	3,59
0,430	0,95	0,616	1,90	0,776	2,11	0,871	4,22
0,511	1,16	0,706	2,32				

и сульфосалициловая кислоты, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — ЭДТА), чтобы избирательно извлечь из катионита ионы железа и не десорбировать ионы никеля. Однако применение комплексообразующих веществ не дало положительных результатов.

В итоге, авторы работы [109] предложили в качестве регенерирующего раствора использовать серную кислоту, причем регенерацию проводить в две стадии: на первой стадии использовать прямоточную схему с 0,5 н. раствором H_2SO_4 , а на второй стадии применить противоток и увеличить концентрацию серной кислоты до 2–3 н. На первой стадии происходит полная регенерация катионита от ионов никеля, а ионы железа практически полностью остаются в верхней части слоя катионита, а затем десорбируются концентрированным раствором серной кислоты при скорости фильтрования 0,2 мл/мин. Для вымывания основной части сорбированного железа (60–80 %) необходимо 3–5 колоночных объемов 2–3 н. раствора H_2SO_4 , а для полной регенерации катионита КФ-7 — до 100 колоночных объемов кислоты (рис. 2.29).

Регенерационные растворы могут быть использованы повторно. Например, регенерационный раствор, содержащий никель ($pH=1,7$), после нейтрализации свободной кислоты можно снова применить при никелировании.

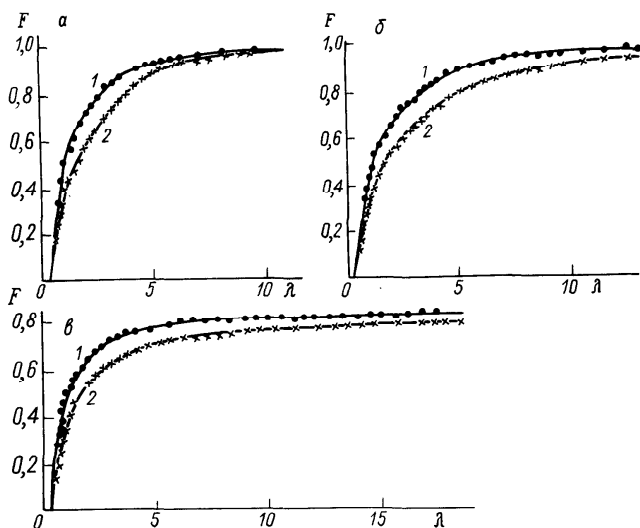


Рис. 2.28. Зависимость степени регенерации катионита от удельного расхода кислоты:

а, б — КУ-2-8 в Ni-форме; *в* — КУ-2-8 в Fe-форме; *а, в* — $V=200$ мл/мин; *б* — $V=380$ мл/мин; 1 — 1 н. HCl; 2 — 1 н. H_2SO_4

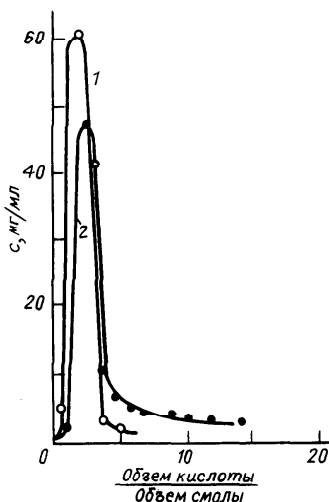
Рис. 2.29. Выходные кривые регенерации катионита КФ-7 раствором серной кислоты: 1 — десорбция никеля 0,5 н. H_2SO_4 ; 2 — десорбция железа 2 н. H_2SO_4

Способу извлечения железа из сточных вод, промывных вод гальванических производств и др. с последующей регенерацией катионитов посвящен ряд работ [109–111].

В работе [110] катионообменную смолу, содержащую оксиды железа, предлагают регенерировать 18 % раствором HCl . При этом образуются элюаты, содержащие 1,5 % Fe и 13 %-ную соляную кислоту. Регенерационный раствор подается в реактор, через который продувают Cl_2 в течение нескольких часов, и при этом получают 38 % раствор FeCl_3 .

Предложен также метод регенерации катионообменных смол, содержащих ионы железа после очистки промывных вод гальванических производств, с использованием водных растворов смеси сульфита и гидросульфита натрия при температуре выше 80°C и $\text{pH} = 5,5 : 7,0$.

Однако использование при регенерации катионитов от оксидов и ионов железа гидросульфита, бисульфита, лимонной или щавелевой кислот имеет тот недостаток, что при их применении выделяется значительное количество SO_2 и происходит коррозия аппаратуры. В работе [111] предложено заменить эти вещества на диоксид тиомочевины, который можно применять в виде 1–3 % раствора в воде или солевом растворе.



2.4.3. Регенерация катионитов от ионов NH_4^+

В работе [112] исследован процесс регенерации от ионов NH_4^+ катионитов КУ-1, КУ-2 и КУ-21 серной и ортофосфорной кислотами в статических условиях. Данные по регенерации представлены в табл. 2.10 и 2.11.

Данные табл. 2.10 и 2.11 показывают, что удовлетворительное регенерирование катионитов возможно только при использовании большого избытка кислоты (1,2–3,0 мг-экв/мг-экв ионов NH_4^+).

В работе [113] приводятся результаты исследования процесса регенерации сильноокислотных катионитов КУ-1, КУ-2 и КУ-21 0,5 н. H_3PO_4 в динамических условиях. Результаты по регенерации катионита КУ-1 приведены в табл. 2.12. При регенерации 0,5 н. раствором фосфорной кислоты не происходит полного выделения NH_4^+ из катионита. Степень

Таблица 2.10. Регенерация катионитов фосфорной кислотой

Катионит	Радиус зерна, мм	Насыщенность катионита ионами NH_4^+ , мг-экв	Количество затраченной кислоты, мг-экв/мг-экв ионов NH_4^+	Степень извлечения ионов NH_4^+ , %
КУ-1	0,125–0,25	2,25	2,27	38,2
	0,25–0,50	2,10	2,43	38,6
КУ-21	0,125–0,25	1,84	1,93	54,3
	0,25–0,50	1,84	1,93	47,8

регенерации F при применении более концентрированной кислоты достигает 60 %.

Авторами работы [114] изучался процесс регенерации катионита КУ-2 в NH_4 -форме растворами серной кислоты различной концентрации при скорости фильтрования 2 м/ч. Соотношение высоты и диаметра катионитового слоя было выбрано равным 2 : 1.

На рис. 2.30 показан расход серной кислоты в эквивалентных объемах $V_{\text{экв}}$ как функция достигаемого эффекта десорбции ионов NH_4^+ .

Полное извлечение ионов аммония из катионита КУ-2 достигается ценой значительного расхода кислоты, который с увеличением ее концентрации возрастает. Начало крутого подъема кривых (рис. 2.30) соответствует завершению процесса десорбции ионов NH_4^+ , сорбированных катионитом ионообменно. Затраты серной кислоты при этом невелики. Основной расход последней связан с десорбцией ионов NH_4^+ , сорбированных по ионообменному механизму, т. е. с переводом смолы

Таблица 2.11. Регенерация катионита КУ-2 серной и фосфорной кислотами

Кислота	Количество затраченной кислоты, мг-экв/мг-экв ионов NH_4^+	Степень извлечения ионов NH_4^+ , %	Степень использования кислоты, %
H_2SO_4	0,059	10,4	88,1
	0,096	12,3	63,5
	0,121	19,3	80,4
	0,177	24,4	69,0
	0,240	28,3	60,0
	0,298	31,0	54,0
	0,590	47,4	40,6
	0,826	61,4	34,8
	1,280	64,2	27,0
	1,430	68,2	23,3
H_3PO_4	0,268	17,5	32,6
	0,550	30,2	27,4
	0,825	33,5	20,4
	1,080	38,8	18,0
	1,390	62,0	22,3

Таблица 2.12. Регенерация КУ-1 фосфорной кислотой

Цикл	ДОЕ, мг-экв г	ПДОЕ, мг-экв г	Стадия регенерации			
			концен- трация H_3PO_4 , н.	удельный расход, мг-моль г смолы	степень регенера- ции*, %	ПДОЕ, мг-экв г
III	2,60	4,12	1,0	1,25	70,4/44,3	1,83
IV	2,50	4,40	2,0	2,50	96,0/52,0	2,40
V	2,45	4,32	3,0	3,72	97,8/54,9	2,40
VI	2,58	4,48	3,0	3,72	112,0/64,9	2,90
VII	2,43	4,02	3,0	3,72	105,0/64,0	2,56
VIII	2,43	3,90	3,0	3,00	98,8/61,8	2,40
IX	2,43	3,96	3,0	3,25	95,5/58,4	2,32

* В числителе указана степень регенерации за цикл, а в знаменателе — степень регенерации, отнесенная к полной обменной емкости смолы (ПДОЕ).

в Н-форму. Поэтому возникает возможность десорбции аммиака и регенерации катионита в две стадии: водой (десорбция необменно поглощенного аммиака) и затем кислотой (регенерация смолы).

Увеличение линейной скорости фильтрования десорбента в интервале 0,23–10 м/ч весьма незначительно снижает десорбционный эффект. Для дальнейшей утилизации аммиака важно получить десорбат в виде раствора сульфата аммония без свободной серной кислоты. Однако при одностадийном процессе выход серной кислоты в фильтрат неизбежен. Поэтому рационально проводить двухстадийную десорбцию ионов NH_4^+ в следующем порядке: вначале пропускать через катионитовый слой 2,5 эквивалентных объема воды, а затем раствор серной кислоты до получения десорбата в виде раствора чистого сульфата аммония без примеси свободных гидроксида аммония или кислоты [114].

Результаты проверки этой схемы процесса регенерации приведены в табл. 2.13.

Концентрация гидроксида аммония при извлечении водой составила 1,45 г-экв/л, а концентрация сульфата аммония при использовании 1 и 4 н. серной кислоты равнялась 0,63 и 1,15 г-экв/л, соответственно [114].

Данные табл. 2.13 показывают, что при практически одном и том же расходе H_2SO_4 использование ее по схеме 2 дает в два раза меньший объем фильтрата по сравнению с 1 н. раствором при достаточно высоком эффекте десорбции аммиака и вполне

Рис. 2.30. Десорбция аммиака с катионита КУ-2 раствором серной кислоты:

1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 4,0 н. H_2SO_4

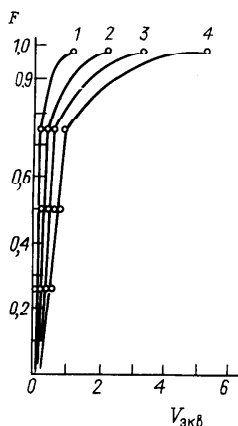


Таблица 2.13. Двухстадийная регенерация катионита КУ-2

Схема	Десорбент	Удельный расход десорбента, объем	Количество затраченной кислоты, экв.		Десорбция аммиака, %	Степень регенерации, %
		объем смолы	на 1 экв. аммиака	на 1 экв. ПОЕ		
1	$\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4$	2,50	—	—	62,16	—
		5,20	0,97	2,72	33,53	88,0
2	$\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4$	2,50	—	—	62,20	—
		1,25	0,95	2,65	28,37	83,6

приемлемой степени регенерации катионита. Кроме того, при этом достигается в два раза большая концентрация сульфата аммония в получаемом фильтрате.

Нецелесообразность использования более высоких концентраций серной кислоты диктуется и целым рядом других соображений: ухудшением кинетических показателей процесса регенерации из-за резкого сжатия гранул катионита, деструкцией эрсии смолы, старением и т. п. [114].

Отмывку катионита водой от кислоты можно не проводить, так как при последующем поглощении газообразного аммиака это лишь повысит сорбционную емкость.

2.4.4. Регенерация катионитов от красящих веществ

В работе [115] была отмечена сорбция катионитом КУ-2 красящих веществ из тростникового сока, которые практически не извлекаются при кислотной регенерации смолы и накапливаются в катионите от цикла к циклу. Сорбция красящих веществ приводит к частичной блокировке сульфогрупп катионита.

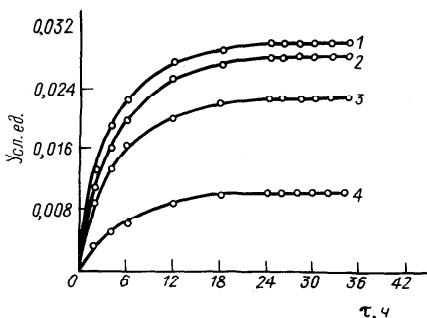
Как показали исследования, наибольшей десорбирующей способностью обладают 0,25–1,0 н. щелочные растворы. В более концентрированных растворах десорбционный эффект снижается вследствие резкого уменьшения набухаемости катионита (рис. 2.31).

Необходимо отметить, что скорость десорбции с увеличением температуры резко возрастает. При 100 °С время установления десорбционного равновесия в 8 раз меньше, чем при комнатной температуре, и составляет всего 3 ч. Поэтому для промышленного производства следует рекомендовать проводить процесс десорбции красящих веществ 0,25 н. растворами щелочи при температуре, близкой к температуре кипения раствора десорбента.

Если позволяют технологические условия, то процесс регенерации нужно проводить в статических условиях с многократной обработкой смолы щелочными растворами. Дело в том, что неудовлетворительные, слишком замедленные кинетические характеристики процесса десорб-

Рис. 2.31. Кинетика десорбции красящих веществ с катионита КУ-2 раствором щелочи:

1 — 0,25; 2 — 1,0; 3 — 2,0;
4 — 4,0 н. NaOH



ции приводят к неоправданно большим расходам щелочи даже при минимальных скоростях фильтрования.

Авторы работы [115] рекомендуют проводить десорбцию трехкратным объемом 0,25 н. щелочи.

При этом основная доля красящих веществ удаляется уже при первых двух щелочных обработках катионита КУ-2, причем щелочной раствор, оставшийся после третьей обработки смолы, можно повторно использовать для первичного цикла десорбции новой порции катионита.

2.4.5. Регенерация катионитов от ПАВ

Исследования процесса сорбции неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) катионообменными сорбентами различного типа позволили установить, что ионообменные смолы могут быть использованы для удаления этих веществ из производственных растворов и сточных вод [116]. Однако регенерация катионитов от ПАВ практически не изучена.

Авторами работы [117] изучался процесс десорбции ПАВ ОП-7 (представитель класса алкилфенолов) с катионита КУ-2-8, который применялся для очистки сточных вод гальванических цехов от катионов металлов на фоне ПАВ.

Наиболее полно десорбция ПАВ осуществляется щелочными растворами [118], что объясняется разрушением мицеллярных структур в щелочной среде. Результаты экспериментов с различными типами регенерационных растворов представлены в табл. 2.14.

Наибольшее количество десорбированного ОП-7 находится в диапазоне концентраций NaOH 0,5–0,6 н., и дальнейшее увеличение концентрации щелочи приводит к уменьшению десорбированного количества ПАВ. Однако выбор в качестве десорбента раствора NaOH приводит к другой трудности: регенерация катионита КУ-2 в Са-форме раствором щелочи ведет к выпадению гидроксида кальция, загрязняющего поверхность гранул сорбента. Поэтому было предложено предварительно обрабатывать катионит 2 н. раствором соляной кислоты, при этом десорбируется приблизительно 7,4 % ОП-7. Суммарный эффект десорбции ОП-7 при последовательном использовании кислоты и щелочи составил 18,9 % при скорости фильтрования десорбента 0,5 м/ч [117].

Таблица 2.14. Десорбция ПАВ в статических условиях

Ионит	Степень извлечения (в %) при регенерационном растворе			
	0,5 н. NaOH	0,6 н. NaOH	0,05 н. Na ₂ CO ₃	0,1 н. HCl
КУ-23	—	49,6	21,0	11,7
КУ-2-8	64,0	—	27,5	14,3
КБ-4	57,0	—	25,0	13,8
КФП-12	—	52,0	32,0	15,9

Существенное влияние на десорбцию оказывает скорость пропуска десорбента через слой катионита, так как десорбционное равновесие устанавливается в течение 18–20 ч. Как следует из данных, приведенных на рис. 2.32, количество десорбированного ПАВ значительно возрастает при уменьшении скорости фильтрования.

В результате исследования, проведенного в работе [117], наиболее эффективным оказалось сочетание динамического и статического режимов при проведении процесса десорбции. При выдерживании катионита с раствором NaOH в течение 1 ч с последующим фильтрованием этого регенерата через слой катионита со скоростью 0,5 м/ч и общей продолжительности процесса регенерации 10 ч эффект десорбции ПАВ увеличивается в два раза (до 20,4%) по сравнению с динамическим методом десорбции. При проведении процесса регенерации в течение нескольких суток (с предварительным выдерживанием ионита с раствором щелочи

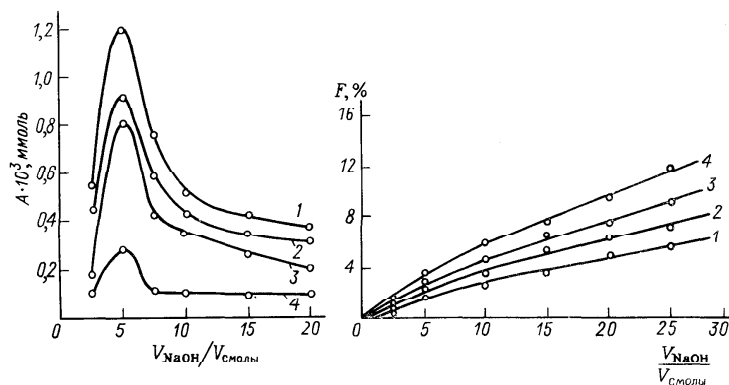


Рис. 2.32. Выходные кривые десорбции ОП-7 с катионита КУ-2-8 при различных скоростях фильтрования w (в м/ч) 0,5 н. раствора NaOH:

1 — 0,10; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; A — количество десорбированного ПАВ

Рис. 2.33. Выходные кривые десорбции ОП-7 с катионита КУ-2-8 0,5 н. раствором NaOH при различной температуре (в °C):

1 — 20; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60

Таблица 2.15. Регенерация катионита КУ-2-8 от ПАВ

Удельный расход десорбента, объем смолы	Степень десорбции ОП-7 (в %) при времени контакта		Удельный расход десорбента, объем смолы	Степень десорбции ОП-7 (в %) при времени контакта	
	1 ч	24 ч		1 ч	24 ч
2,5	1,6	5,9	15,0	15,2	32,3
5,0	6,0	12,2	17,5	16,6	35,8
7,5	10,2	18,8	20,0	18,0	39,1
10,0	12,1	24,8	22,5	19,2	42,5
12,5	13,6	28,8	25,0	20,4	45,9

в течение 24 ч) эффект десорбции возрастает до 46 %. Такой режим регенерации ионитов, насыщенных ПАВ, может быть рекомендован для реализации в промышленных условиях [117].

Данные по десорбции ОП-7 с катионита КУ-2-8 0,5 н. раствором NaOH при сочетании статического и динамического режимов регенерации приведены в табл. 2.15.

Данные по влиянию температуры на эффективность десорбции ОП-7 приведены на рис. 2.33.

Следует отметить, что сорбция неионогенных ПАВ уменьшает обменную емкость катионитов по неорганическим ионам. Поэтому целесообразно удалять ПАВ из сточных вод перед поступлением их на ионитные фильтры. Одним из возможных путей удаления ПАВ из промышленных стоков может быть их адсорбция на активных углях [116].

2.4.6. Регенерация катионитов от органических веществ

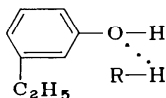
Применение ионообменных материалов для выделения и очистки высокомолекулярных и биологически-активных веществ представлено многочисленными работами Г. В. Самсонова с сотрудниками.

Специфичность процесса регенерации в этой области приложения ионообменной технологии обусловлена требованиями к чистоте продукта, сохранности его биологической активности и т. д. Подробно о регенерации ионитов при использовании их в фармацевтической и медицинской промышленности можно ознакомиться в работах [119].

Извлечение органических соединений из водных сред, как правило, осуществляется сорбцией на макропористых ионитах. Органические ионы и молекулы, имеющие в своей структуре OH- и NH₂- группы, наиболее интенсивно поглощаются анионитами. Вследствие сильного сжатия гранул десорбция органических, в частности ароматических, оксисоединений затруднена, поэтому практически полное извлечение сорбированных веществ из фазы анионита невозможно. Напротив, макропористые катиониты в этом отношении весьма перспективны, так как для последних сорбция сопровождается незначительным уменьшением объема гранул [120].

В работе [121] рассмотрена сорбция и десорбция этилфенолов на макропористом катионите КУ-23.

Этилфенолы сорбируются на катионите КУ-23, находящемся в Н-форме, с образованием водородной связи между протоном фиксированной группы и ОН-группой этилфенола по следующей схеме:



Катионит в солевых формах поглощает этилфенолы за счет физической адсорбции; этим объясняется невысокая емкость катионита КУ-23 в Na-форме по сравнению с Н-формой. Практически полное извлечение этилфенолов из Na-формы катионита осуществляется дистиллированной водой, а катионит в Н-форме регенерируется подщелоченным раствором хлорида натрия.

Данные по извлечению этилфенолов из катионита КУ-23 в Н-форме приведены в [121].

2.5. ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ АНИОНИТОВ

2.5.1. Регенерация анионитов от ионов Cl^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-}

Эффективное проведение процесса регенерации анионитов связано с определением оптимальной концентрации регенеранта, его количества, необходимого для достижения заданной степени извлечения, скорости фильтрования и т. д. Выбор анионита для решения той или иной конкретной технологической задачи также во многом зависит от эксплуатационных затрат на регенерацию.

Применение концентрированных регенерирующих растворов приводит к снижению эффективности регенеранта не только из-за сокращения времени контакта его со смолой, но и за счет значительного сжатия гранул ионита, вследствие чего затрудняется диффузия обменивающихся ионов.

Наиболее распространенной областью применения ионитов являются процессы водоподготовки. По этой причине представляет определенный интерес регенерация анионитов, насыщенных ионами Cl^- . В работе [122] исследована регенерация анионитов АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16 и АВ-17 в Cl-форме растворами NaOH различной концентрации: $c_0 = 0,25$; 0,5; 1,0; 2,0 н. при скорости фильтрования раствора 5 м/ч. В табл. 2.16 приведены данные по степени регенерации вышеупомянутых смол в зависимости от количества регенерирующего раствора NaOH. Обменная емкость анионитов АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16 и АВ-17 была равна 3,0; 3,7; 4,2; 6,7 и 3,0 мг-экв/г, соответственно.

Как следует из данных табл. 2.16 для всех типов смол лучшие результаты при регенерации дают разбавленные растворы NaOH. При этом на количество затрачиваемого реагента сказываются как структура

Таблица 2.16. Степень регенерации анионитов, находящихся в Cl^- -форме, растворами NaOH

Число эквивалентных объемов NaOH	Концентрация NaOH , н.	Степень регенерации анионита				
		АН-1	АН-2Ф	ЭДЭ-10П	АВ-16	АВ-17
1	0,25	0,66	0,67	0,78	0,69	0,32
	0,50	0,60	0,63	0,79	0,60	0,26
	1,0	0,52	—	0,63	0,49	0,18
	2,0	—	—	0,55	0,47	0,13
2	0,25	0,90	1,0	1,0	1,0	0,50
	0,50	0,89	1,0	1,0	1,0	0,46
	1,0	0,80	—	1,0	0,60	0,36
	2,0	—	—	1,0	0,59	0,26
3	0,25	1,0	—	—	—	0,71
	0,50	1,0	—	—	—	0,67
	1,0	1,0	—	—	1,0	0,6
	2,0	—	—	—	0,6	0,5

смолы, так и основность ее активных групп. Если для извлечения ионов Cl^- из жесткого, малонабухающего анионита АН-1 необходимо затратить 3—4 эквивалентных объема 0,25 н. раствора NaOH , то для регенерации АН-2Ф, ЭДЭ-10П и АВ-16 достаточно всего 1,5 эквивалентных объема.

Эффективность регенерации АВ-17 чрезвычайно мала. Для анионита АВ-17 характерно сильное сродство к иону хлора — изотерма обмена при малых заполнениях по ионам Cl^- близка к прямоугольной, а значения константы обмена хлорида на гидроксил при тех же заполнениях превышают примерно на порядок значения констант обмена однозарядных катионов на водород при обмене их на сильноокислотном катионите КУ-2 (рис. 2.34).

Сродство анионита АВ-17 к хлориду столь велико, что частичная регенерация мало отражается на глубине очистки по иону Cl^- . Даже при таком незначительном расходе щелочи, как 0,25 экв/экв, содержание хлорида в очищаемом растворе при исходной суммарной концентрации анионов в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ мг-экв/мл составляет 10^{-4} от исходной [123].

Неполнота регенерации анионита АВ-17 отражается главным образом на уменьшении динамической емкости колонны (рис. 2.35), практически не влияя на качество очищаемого раствора по хлору (рис. 2.36 и 2.37) [123].

Регенерация АВ-17 разбавленным до 0,25 н. раствором NaOH хотя и выгодна по причине минимального расхода самой щелочи, но требует все же больших затрат времени и воды для приготовления раствора.

Восстановление 50 % емкости АВ-17-8 требует трехкратного избытка щелочи. В связи с этим использование анионита АВ-17-8 ограничено; последний применяется главным образом в фильтрах смешанного действия, в которых осуществляется конечная очистка частично деминерализованной воды.

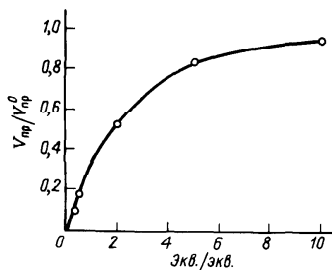
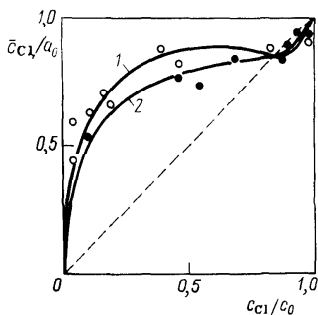


Рис. 2.34. Изотермы обмена на анионите АВ-17:

1 – ROH + NaCl; 2 – RCl + NaOH

Рис. 2.35. Зависимость оптимальной емкости анионита АВ-17 по ионам Cl^- от удельного расхода 1 н. щелочи при его регенерации:

$V_{пр}$ – объем фильтрата до проскока ионов Cl^- ; $V_{пр}^0$ – оптимальный объем фильтрата до проскока ионов Cl^-

Кривая оптимальной концентрации щелочи при регенерации АВ-17-8 от ионов Cl^- при восстановлении на 80 % обменной емкости смолы дана на рис. 2.38.

В работе [95] исследована регенерация анионитов отечественных марок в зависимости от расхода регенеранта при его оптимальной концентрации. Результаты представлены в табл. 2.17. Скорость фильтрования регенеранта составляла 5 м/ч. Для анионитов АН-31, АН-36, АН-63, АН-64 и ЭДЭ-10П оптимальная концентрация NaOH была выбрана 0,25 н., а для АВ-17-8 – 0,5 н.

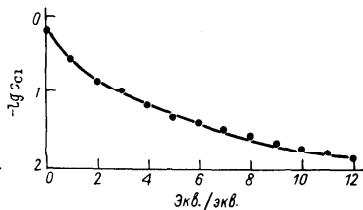
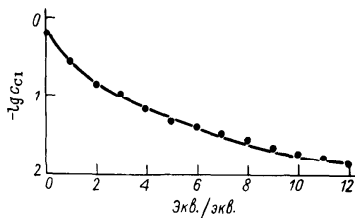


Рис. 2.36. Расчетная выходная кривая регенерации анионита АВ-17 в Cl-форме 1 н. раствором щелочи.

Значения c_{Cl} – в мг-экв./мл

Рис. 2.37. Расчетная выходная кривая содержания хлора в первых порциях воды, очищаемой на полностью регенерированной колонне с анионом АВ-17, в зависимости от удельного расхода щелочи, пошедшего на регенерацию.

Значения c_{Cl} – в мг-экв./мл

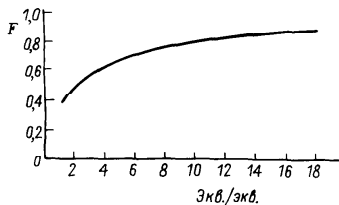
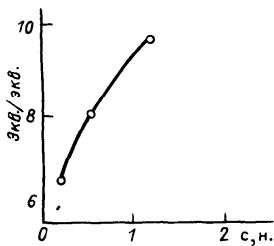


Рис. 2.38. Удельный расход NaOH в зависимости от концентрации при восстановлении на 80 % обменной емкости анионита АВ-17-8 при скорости фильтрования 5 м/ч

Рис. 2.39. Зависимость степени регенерации анионита АВ-17 от удельного расхода 0,5 н. раствора NaOH ($w = 5$ м/ч)

Авторами работы [95] предложена также зависимость для определения степени регенерации от относительного расхода реагента при его оптимальной концентрации (вид уравнения не отличается от уравнения (2.82), предложенного для катионов): $a = 1 - (1 - a_0)^{\mu k}$. При регенерации анионитов АВ-17 и АН-31 в Cl-форме $a_0 = 0,83$ при $k = 0,5$ и $2,0$, соответственно.

При регенерации АВ-17-8 в NO_3 -форме $a_0 = 0,07$ и $k = 1,0$ (a_0 было определено для ПОЕ по кремневой кислоте, равной 0,8 мг-экв/мл) [95].

В работе [122] рекомендуется для регенерации АВ-17 использовать 0,5–1,0 н. растворы NaOH в количестве 10 эквивалентных объемов. Определение оптимального расхода 0,5 н. раствора NaOH для регенерации анионита АВ-17-8 можно выполнить с помощью графика, представленного на рис. 2.39 [124].

Анионит АН-31 целесообразно регенерировать 0,25–0,5 н. растворами NaOH или NH_4OH . Для полной регенерации затрачивается 1,25–1,5 эквивалентных объемов щелочи на 1 эквивалент обменной емкости смолы. Зависимость степени регенерации от расхода реагентов показана на рис. 2.40 [96].

Таблица 2.17. Степень регенерации анионитов, находящихся в Cl-форме, в зависимости от затрат регенеранта

Степень регенерации, %	Расход реагента (NaOH) для различных анионитов, доли ПОЕ смолы					
	АН-31	АН-36	АН-63	АН-64	ЭДЭ-10П	АВ-17-8
35	0,39	0,38	0,35	—	—	0,52
50	0,57	0,53	—	—	—	1,6
75	0,85	0,80	0,80	0,80	—	6,4
90	1,13	0,96	1,20	1,20	1,20	12,8
99	2,2	1,3	2,1	2,9	2,45	20,8

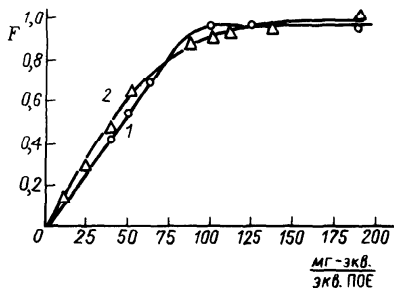


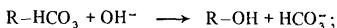
Рис. 2.40. Зависимость степени регенерации анионита АН-31 в (SO₄/HCO₃/Cl)-форме от удельного расхода реагентов;

1 — NH₄OH; 2 — NaOH

Аналогичные рекомендации можно дать для регенерации анионита ЭДЭ-10П, находящегося в Cl-форме.

В работе [91] приведены данные по эксплуатации ионообменной установки со

смолой ЭДЭ-10П, используемой для глубокого обессоливания воды. Регенерация смолы осуществлялась отработанными растворами NaOH, т. е. с использованием возвратов. При этом качество обессоленной воды не ухудшалось. Однако в ряде случаев наблюдалось несоответствие расхода регенеранта сумме извлеченных анионов. Избыточный расход щелочи объясняется тем, что гидроксильные ионы затрачиваются не только на эквивалентный обмен с ионами Cl⁻, SO₄²⁻, но и на превращение сорбированных из природной воды бикарбонат-ионов в карбонаты по реакциям:



В работах [125] представлены данные по расчетам на ЭВМ и отмечают закономерности регенерации анионитов от анионов слабых одно- и многоосновных кислот. При десорбции анионов слабых одноосновных кислот с анионитов главным параметром, определяющим протекание процесса, является константа обмена соответствующего аниона, а величина диссоциации кислоты на процесс десорбции практически не оказывает влияния.

Десорбция ионов слабых двухосновных кислот имеет более сложный характер и зависит от степени диссоциации кислоты. Чем больше содержится в анионите однозарядной формы, тем труднее регенерация, поскольку часть щелочи расходуется не только на десорбцию аниона, но и на превращение однозарядной формы аниона в двухзарядную. Поэтому легче регенерировать анионит, отработанный по сильной серной кислоте, чем по более слабой селенистой, поскольку в первом случае смола содержит в результате сорбции серной кислоты сульфат-ионы, а во втором — биселенит-ионы.

По степени десорбируемости кислоты могут быть расположены в следующий ряд: труднее всего регенерировать анионит по селенистой кислоте, несколько легче по угольной, кремневой и всего легче — по серной кислоте.

Приведенные данные [125] показывают, что низкоосновные аниониты регенерируются щелочью значительно легче, чем высокоосновные, по анионам любых кислот, как сильных, так и слабых.

2.5.2. Регенерация амфолитов

Амфолиты нашли широкое применение в гидрометаллургии, в очистке сточных вод от ионов редких и цветных металлов и т. д. Они обладают большой селективностью к извлекаемым ионам, что позволяет достаточно полно удалять последние из промышленных растворов. Однако этот положительный фактор для сорбционной стадии процесса сопряжен с большими затруднениями, возникающими при регенерации амфолитов. Повышение эффективности регенерации в основном определяется выбором регенерирующего раствора и его концентрацией.

Наибольшее число работ посвящено изучению десорбции меди с амфолитов АНКБ-1, АНКБ-2, ВПК и АНКБ-10.

Для извлечения меди из слабокислых пульп используются амфолиты, имеющие в своей структуре карбоксильные группы и пиридиновый азот (амфолит ВПК) или радикал иминодиуксусной кислоты (амфолит АНКБ-1). Трудность десорбции меди с амфолита растворами кислот и солей объясняется прочностью комплексов меди с хелатообразующей смолой ВПК [126].

В табл. 2.18 приведены данные по десорбции меди с амфолита ВПК с применением аммиачно-сульфатных растворов. На рис. 2.41 представлены данные в виде кинетических кривых, по которым видно, что аммиачно-сульфатные растворы дают более высокие результаты по десорбции меди по сравнению с карбонатными смесями.

Влияние температуры на процесс десорбции меди аммиачно-сульфатной смесью показано на рис. 2.42. Повышение температуры способствует увеличению концентрации меди в элюате и существенно уменьшает необходимый объем регенеранта.

Значительно лучшие результаты по сравнению с аммиачно-сульфатной смесью можно получить при использовании 30 % серной кислоты (табл. 2.18).

Применение растворов регенеранта с комплексообразующими компонентами позволяет полнее извлекать медь с амфолита ВПК. Так, применение 0,2 М раствора ЭЛТА (этилендиаминтетрауксусная кислота)

Таблица 2.18. Десорбция меди с амфолита ВПК

Регенерирующий раствор	Температура, °С	Объем раствора	Десорбировано меди, %
		Объем смолы	
10 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 4,1 % NH_3	20	12,0	40,0
10 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 3,1 % NH_3	20	14,0	19,0
20 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 3,9 % NH_3	20	16,0	55,0
20 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 5,0 % NH_3	64	7,0	59,0
30 % H_2SO_4	64	10,0	70,5

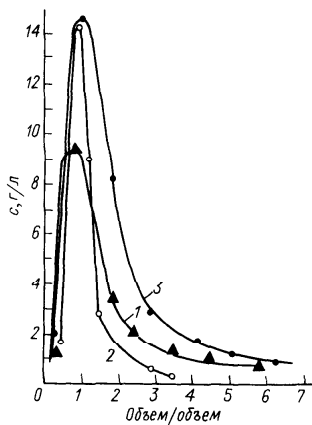
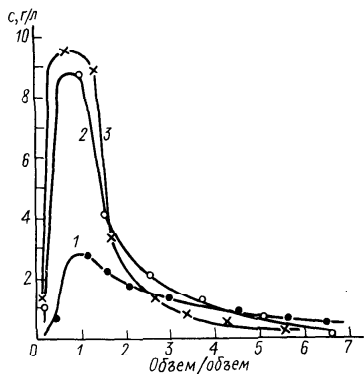


Рис. 2.41. Десорбция меди с амфолита ВПК аммиачно-солевыми растворами: 1 – 10 % раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с 3 % NH_3 ; 2 – 10 % раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с 4,1 % NH_3 ; 3 – 20 % раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с 3,9 % NH_3

Рис. 2.42. Влияние температуры на процесс десорбции меди с амфолита ВПК: регенерирующие растворы: 1, 2 – 20 % раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с 5 % NH_3 ; 3 – 30 % раствор H_2SO_4 ; температура (в $^\circ\text{C}$): 1 – 20; 2, 3 – 64

при 64°C приводит к 85 % регенерации амфолита [126]. На рис. 2.43 и 2.44 приведены кинетические кривые регенерации амфолита ВПК от меди с применением аминополикарбоновых кислот в зависимости от концентрации и температуры.

Трудно регенерируется от меди и амфолит АНКБ-2, который не удастся полностью восстановить даже с применением минеральных кислот [127]. В табл. 2.19 представлены данные по элюированию меди с амфолита АНКБ-2 различными минеральными кислотами с концентрацией $c_0 = 1 \text{ н}$.

Небольшая степень регенерируемости амфолита АНКБ-2 объясняется образованием устойчивых хелатных комплексов с участием пиридиновых и карбоновых группировок одновременно [128].

Если пиридинкарбоновые амфолиты являются хелатообменниками, то иминодиуксусные амфолиты типа АНКБ-10 по своим сорбционно-десорбционным характеристикам ближе к карбоксильным катионитам, функциональные группы которых диссоциированы. При элюировании, когда перед технологами не стоит задача концентрирования металла, можно использовать в этом случае разбавленные растворы кислот [129].

Элюирование катионов меди из АНКБ-10 малыми объемами растворов соляной и серной кислот показывает резкую зависимость степени десорбции от концентрации кислоты в регенеранте [127]. Данные приведены в табл. 2.20.

Для 1 н. растворов HCl и H_2SO_4 степень регенерации амфолита АНКБ-10 одинакова. При использовании разбавленных растворов серной кислоты регенерация амфолита практически не наблюдается. Более полное элюирование меди имеет место при обработке амфолита одноосновными кислотами, что объясняется взаимным влиянием азота и карбоксильной группы на анион, участвующий в сорбционно-десорбционном равновесии [130].

Добавка в раствор регенеранта различных солей изменяет степень регенерации амфолита (табл. 2.21). Введение постороннего иона изменяет ионную силу раствора, что в свою очередь влияет как на константы кислотно-основной ионизации ионогенных групп, так и на диссоциацию элюирующего агента.

В работе [131] для регенерации амфолита АНКБ-2 от серебра в статических условиях были опробованы различные типы растворов регенеранта: соляная, серная и азотная кислоты, аммиак и тиомочевина. Применение для регенерации амфолита растворов H_2SO_4 , HNO_3 и аммиака не дало положительного результата.

Солянокислый раствор (2,5 %) тиомочевины 0,9 %-ной концентрации регенерирует АНКБ-2 на 60 %, при этом увеличение концентрации тиомочевины незначительно повышает степень регенерации. В то же время 6 н. раствор HCl регенерирует АНКБ-2 на 96 % [131].

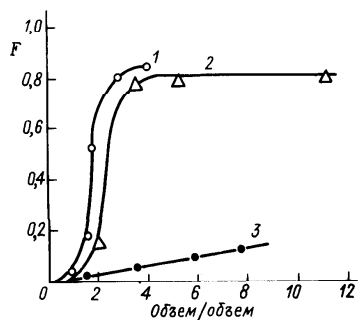


Рис. 2.43. Десорбция меди с амфолита ВПК растворами аминополикарбоновых кислот:

1 — 0,1 М ЭДТА с 5 % NH_3 ; 2 — 0,1 М ДТПА с 5 % NH_3 ; 3 — 0,1 М НТА с 5 % NH_3

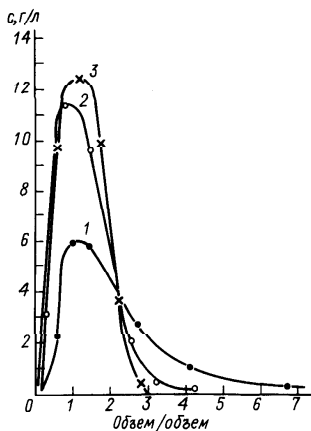


Рис. 2.44. Влияние концентрации ЭДТА в регенерирующем растворе и температуры на десорбцию меди с амфолита ВПК:

1 — 0,1 М ЭДТА с 5 % NH_3 , 20 °С; 2 — 0,2 М ЭДТА с 5 % NH_3 , 20 °С; 3 — 0,2 М ЭДТА с 5 % NH_3 , 64 °С

Таблица 2.19. Десорбция меди с амфолита АНКБ-2

Сорбция			Десорбция	
форма амфолита	сорбируемый раствор	ПОЕ, мг/г	элюент	десорбировано меди, %
H^+/Cl^-	$CuCl_2$	120	HCl	20
H^+/Cl^-	$CuSO_4$	135	H_2SO_4	17
$H^+/HSO_4^-/SO_4^{2-}$	$CuSO_4$	136	H_2SO_4	22
$H^+/HSO_4^-/SO_4^{2-}$	$CuCl_2$	110	HNO_3	31
H^+/NO_3^-	$Cu(NO_3)_2$	115	HNO_3	27
H^+/NO_3^-	$CuSO_4$	117	HCl	21

Таблица 2.20. Влияние концентрации кислоты на степень извлечения меди (II) из амфолита АНКБ-10

Кислота	Концентрация кислоты, н.	Степень извлечения, %	Кислота	Концентрация кислоты, н.	Степень извлечения, %
HCl	1,0	95	H_2SO_4	1,0	95
	0,1	63		0,1	54
	0,01	40		0,01	28

Таблица 2.21. Влияние состава регенеранта на степень элюирования меди (II) из АНКБ-10

Кислота	Концентрация кислоты, н.	Добавленная соль	Степень извлечения, %	Кислота	Концентрация кислоты, н.	Добавленная соль	Степень извлечения, %
HCl	1,0	$NaClO_4$	100	H_2SO_4	0,1	NaCl	75
	0,1	NaCl	80		0,1	Na_2SO_4	31
	0,1	NaCl	55		—	NaCl	1,4
	0,1	Na_2SO_4	29		—	$NaClO_4$	0,7
H_2SO_4	1,0	$NaClO_4$	100	—	—	Na_2SO_4	1,4
	0,1	$NaClO_4$	73				

На рис. 2.45 приведены данные по регенерации амфолита АНКБ-2 от серебра в динамических условиях с использованием 4 н. раствора HCl при разных скоростях фильтрования (0,15 и 0,45 мл/мин). Уменьшение скорости фильтрования несколько увеличивает эффективность регенерации, но в обоих случаях требуется большой избыток соляной кислоты по отношению к объему амфолита.

Интересны результаты исследования регенерации амфолита АНКБ-2 от цинка при дополнительных ограничениях на условия проведения процесса, заключающиеся в том, что регенерат не должен содержать больших примесей железа, которое одновременно с цинком десорбируется из амфолита [132].

В работе [133] было показано, что десорбция цинка с амфолита АНКБ-2 5 % раствором серной кислоты происходит с незначительной десорбцией железа, основное количество которого десорбируется с амфолита 25%-ной серной кислотой. Оптимальный удельный расход регенеранта составляет 4 объема раствора кислоты на 1 объем ионита в час. При этом отмечается, что если концентрация по цинку в десорбирующем растворе составляет до 1 г/л, то целесообразно использовать для десорбции возвраты [132].

На рис. 2.46 представлены данные по десорбции цинка и железа серной кислотой с АНКБ-2 в динамических условиях.

Данные, полученные при десорбции цинка и железа с амфолита АНКБ-2 раствором серной кислоты в статических условиях, приведены ниже:

Концентрация H_2SO_4 , н.	2	3	4	5	10	25
Степень извлечения цинка, %	28,4	41,2	54,4	64,4	71,6	78,7
Степень извлечения железа, %	7,1	9,3	11,3	12,5	21,4	76,7

Как уже отмечалось, промышленное использование технологических процессов с применением ионитов во многом зависит от эффективности стадии регенерации. Так, технологический процесс получения вольфрамата аммония из вольфрамата натрия возможен за счет анион-

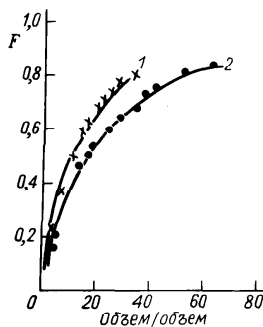


Рис. 2.45. Десорбция серебра с амфолита АНКБ-2 в зависимости от скорости фильтрования (в мл/мин) 4 н. раствора HCl :
1 — 0,15; 2 — 0,45

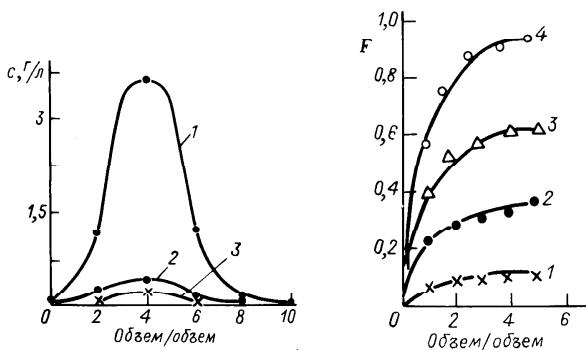
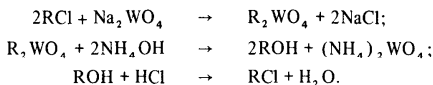


Рис. 2.46. Десорбция цинка и железа с амфолита АНКБ-2 серной кислотой:
 1 – цинк, 5 % раствор H_2SO_4 ; 2 – железо, 25 % раствор H_2SO_4 ; 3 – железо, 5 % раствор H_2SO_4

Рис. 2.47. Элюирование вольфрама с ионитов раствором аммиака в статических условиях:
 1 – АВ-29П; 2 – АН-18П; 3 – АН-61; 4 – АНКБ-10

ного обмена, происходящего по схеме:



Важным фактором при выборе ионита с целью применения его в технологии вольфрама является степень элюирования элемента раствором аммиака [134].

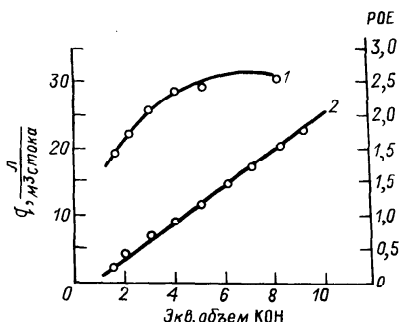
Результаты исследований, приведенные на рис. 2.47, показывают, что вольфрам хорошо элюируется 10 % раствором аммиака с амфолита АНКБ 10 (более 99 %), в то время как при равных условиях с анионитов АН-61, АН-18П и АВ-29П степень элюирования составила 66,7; 36,9 и 10,4 %, соответственно.

Исследование высокоосновного анионита АВ-17/II макропористой структуры показало, что он не может быть рекомендован для получения вольфрамата аммония из-за трудностей элюирования вольфрама раствором аммиака [135].

2.5.3. Регенерация АВ-17 от ионов CrO_4^{2-}

Ионообменный метод очистки хромосодержащих сточных вод применяется в настоящее время при очистке промывных вод гальванических цехов и регенерации электролитов хромирования [136].

Рис. 2.48. Очистка хромсодержащего стока на анионите АВ-17 в зависимости от расхода регенерирующего раствора щелочи: 1 — рабочая обменная емкость (РОЕ), мг-экв/г; 2 — расход КОН на регенерацию в пересчете на 1 м³ очищаемого раствора



Эффективность полной десорбции хроматов из анионита АВ-17 значительно снижена вследствие исключительной избирательности данного ионита к этим ионам.

Для полной десорбции хроматов из отработанного анионита АВ-17 необходимо израсходовать более чем 30-кратный (против эквивалентного количества) избыток щелочи NaOH и несколько меньший избыток КОН. Поэтому полная десорбция хромат-ионов нецелесообразна.

Первые два эквивалентных объема щелочи извлекают приблизительно 85–90 % ионов CrO_4^{2-} , следующие два десорбируют около 7–10 %. Это позволяет использовать для десорбции возвраты [99]. На регенерацию ионита расходуется 10 эквивалентных объемов едкого натра, из них только два эквивалентных объема — свежей щелочи. При таком режиме регенерации обменная емкость анионита по ионам CrO_4^{2-} практически не изменяется.

Эффективность использования щелочи повышается при добавлении к регенерирующему раствору поваренной соли [137].

В исследованиях, проведенных в работе [99], показано, что 99,5 % хрома десорбируется 11,2 эквивалентными объемами щелочи и 5,2 эквивалентными объемами смеси NaOH и NaCl. Это, по-видимому, объясняется большой избирательностью анионита АВ-17 к ионам Cl^- и присутствием ионов, вызывающих большую набухаемость анионита.

На рис. 2.48 приведены результаты опытов по регенерации анионита АВ-17 1,25 н. раствором КОН. Рабочая обменная емкость (РОЕ) анионита при просоеке Cr(VI) на уровне 0,001 г/л незначительно изменяется при уменьшении эквивалентного объема щелочи, израсходованной на регенерацию. В связи с этим предложено [99] регенерировать анионит в Cr(VI) -форме 2 эквивалентными объемами КОН (с повторным использованием половины объема регенерирующего раствора). Расход щелочи при этом сокращается до 1 экв/экв, что составляет 150 % против эквивалентного количества десорбированного хрома.

Снижение концентрации регенеранта приводит к изменению степени концентрирования хроматов (рис. 2.49). Кроме того, резко увеличиваются объемы регенератов и, следовательно, время регенерации. Целесообразно использовать раствор щелочи с концентрацией более 1,0 н., но

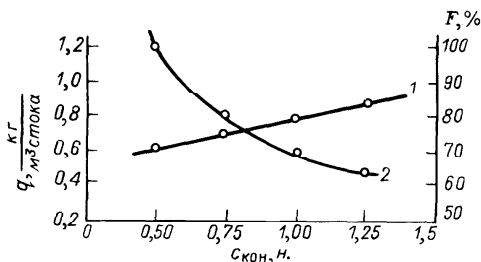


Рис. 2.49. Регенерация анионита АВ-17 в CrO_4 -форме раствором едкого натра: 1 — степень регенерации анионита; 2 — расход КОН на регенерацию в пересчете на $1 м^3$ очищаемого раствора

не выше 1,25 н., так как могут повыситься потери анионита за счет его измельчения [99].

В настоящее время ведутся исследования новых ионитов для очистки хромсодержащих стоков гальванических цехов. В работе [138] была исследована сорбция хрома анионитами АВ-17, АН-251, АНГ-261 и АН-511. Все отработанные сорбенты регенерировали 0,5 н. раствором NaOH. Результаты исследования по десорбции ионов CrO_4^{2-} приведены в табл. 2.22.

Данные табл. 2.22 показывают, что аниониты АН-251 и АНГ-261 эффективнее регенерируются 0,5 н. раствором NaOH, чем анионит АВ-17, и с большей степенью концентрирования. Кроме того, известно, что в кислых растворах низкоосновные аниониты (АН-251, АНГ-261) могут реализовывать свою максимальную емкость, обычно значительно более высокую, чем у высокоосновных анионитов. Исходя из сказанного, высокоосновный анионит АВ-17 не может конкурировать с анионитами АН-251 и АНГ-261 [139].

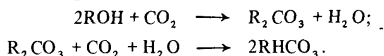
Таблица 2.22. Щелочная регенерация анионитов, отработанных по ионам CrO_4^{2-}

Анионит	Удельный расход щелочи, объем	Степень регенерации, %	Степень концентрирования
	объем смолы		
АВ-17	200	90	3
АН-251	100	98	8
АНГ-261	100	98	8
АН-511	200	10	—

2.5.4. Регенерация анионитов от CO_2 , H_2S и I_2

Несмотря на определенные преимущества низкоосновных макропористых анионитов как поглотителей CO_2 (хорошие кинетические свойства и возможность термовакuumной регенерации), их практическое использование существенно ограничено сравнительно невысокой степенью отработки ионогенных групп по CO_2 и невозможностью реализации процесса сорбции при высокой температуре вследствие происходящей при этом десорбции CO_2 [140, 141]. Этих ограничений в значительной мере лишены высокоосновные аниониты, имеющие к тому же гораздо большую емкость по CO_2 [142, 143].

Среди отечественных анионообменников исключительно сильной карбонизации подвергается анионит АВ-17 [144]. Поглощение CO_2 анионитом происходит по реакциям [143]:



Регенерация анионита АВ-17 термовакuumированием, продувкой горячим воздухом [145], гидролитическим расщеплением карбонатной и гидрокарбонатной форм ионита неэффективна.

В работе [144] регенерация АВ-17 исследована с применением щелочных растворов, рис. 2.50.

Увеличение скорости фильтрования регенеранта приводит к уменьшению эффективности его использования. Низкая скорость пропускания раствора, несущественно повышая степень регенерации, значительно увеличивает время, требуемое для проведения процесса. Поэтому скорость фильтрования регенеранта, близкую к 1 м/ч, следует считать наиболее приемлемой.

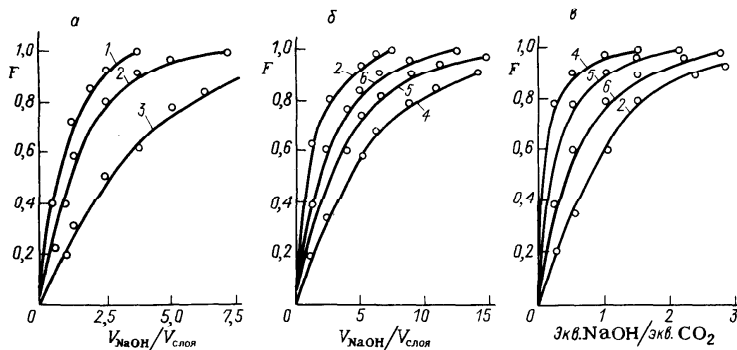


Рис. 2.50. Влияние скорости потока (а) и концентрации (б, в) щелочного раствора на процесс регенерации анионита АВ-17:

скорость потока: 1 — 0,15; 2, 4—6 — 1; 3 — 7 м/ч; концентрация NaOH : 1—3 — 1,0; 4 — 0,1; 5 — 0,25; 6 — 0,5 н.

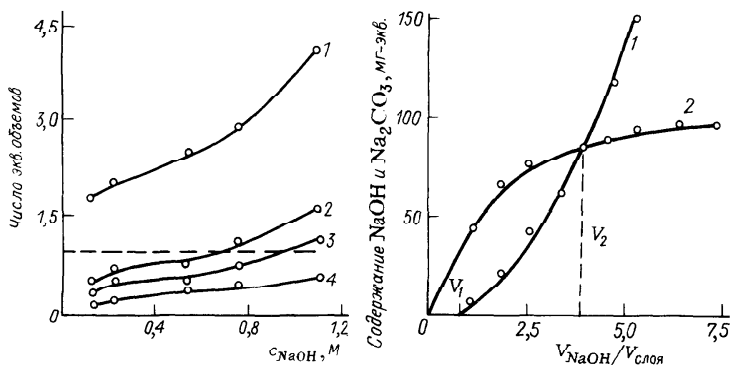


Рис. 2.51. Влияние концентрации щелочного раствора (NaOH) на достижение заданной степени регенерации (в %) анионита АВ-17:
значения F (в %): 1 – 100; 2 – 85; 3 – 75; 4 – 50

Рис. 2.52. Зависимость концентрации свободной щелочи (1) и карбоната натрия (2) в регенерате от объема пропущенного раствора

Увеличение концентрации щелочи (при равных объемах регенеранта) позволяет приблизительно в 3,5 раза сократить время регенерации, но потребует в 5–5,5 раза больших затрат реагента для достижения заданной степени регенерации (рис. 2.51).

Для регенерации анионита от CO_2 эффективно использование 1 н. растворов щелочи [144]. На рис. 2.52 представлены данные по росту концентрации свободной щелочи и карбоната натрия в зависимости от объема прошедшего регенеранта.

В соответствии с этими результатами возможны два варианта осуществления регенерационной стадии с повторным использованием части регенерата.

1. Пропускать 1 н. раствор щелочи определенного объема с направлением полученного регенерата в следующий регенерационный цикл. Доизвлекать оставшиеся в анионите после второго цикла регенерации гидрокарбонат-ионы, доводя степень извлечения до 80–90 %, необходимо свежей порцией 1 н. раствора щелочи, а получаемый при этом регенерат вновь направлять в последующий регенерационный цикл для его начальной стадии.

2. Пропускать 1 н. раствор щелочи объемом V_1 с направлением регенерата, получаемого в виде 0,5 М раствора карбоната натрия, на утилизацию. Следующую свежую порцию раствора щелочи пропускают в объеме V_2 , направляя получаемый регенерат вместо раствора свежей щелочи в следующий регенерационный цикл для доукрепления его карбонатом натрия с последующей утилизацией.

Оба предлагаемые варианта [144] требуют одинакового расхода щелочи, но второй из них практически более удобен.

Регенерация АВ-17-8 от иода была исследована в работе [146] при различных концентрациях регенерирующего раствора Na_2SO_3 (0,5; 1,0; 2,0 н.) и смеси растворов (0,5 н. Na_2SO_3 и 2 н. NaCl в соотношении 1:1) и скоростях подачи (1 и 0,7 объемов раствора на 1 объем смолы в час).

На рис. 2.53 представлены кривые распределения доли оставшегося иода по высоте слоя анионита.

Эффективность десорбции иода определяется оптимальным соотношением скорости фильтрования десорбирующего раствора и его концентрации. Если снижение скорости во всех случаях повышает эффективность процесса извлечения, то устойчивый оптимум концентраций должен находиться в пределах 0,5 н. концентрации раствора Na_2SO_3 [146].

Сероводород — один из наиболее распространенных загрязнителей атмосферы на предприятиях химической, нефтехимической и газовой промышленности. Проблема очистки воздуха от сероводорода стала актуальной особенно в связи с освоением процессов производства элементарной серы из отходящих газов [147].

По сорбционно-десорбционным характеристикам высокоосновной анионит типа АВ-29-12П в ОН форме является эффективным сорбентом H_2S . Сорбция сероводорода анионитом, находящимся в ОН-форме, происходит по следующей схеме:

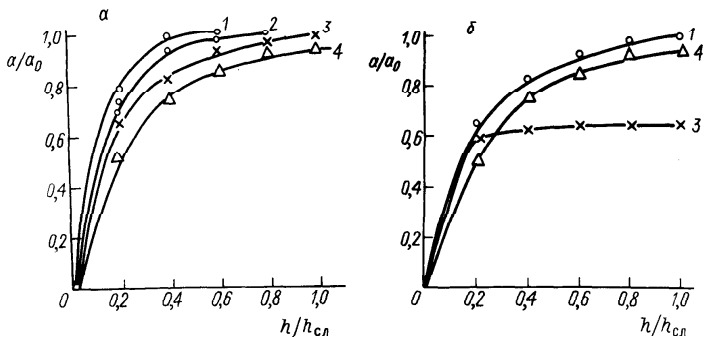
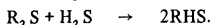
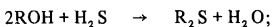
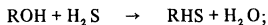


Рис. 2.53. Влияние концентрации и скорости фильтрования раствора на десорбцию иода с анионита АВ-17:

время пребывания: a — 1,43 ч; $б$ — 1 ч; концентрация регенерирующего раствора: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0 н. Na_2SO_3 ; 4 — 0,5 н. Na_2SO_3 и 2,0 н. NaCl в соотношении 1:1; a/a_0 — доля оставшегося иода в слое анионита; $h/h_{\text{сл}}$ — относительная высота слоя

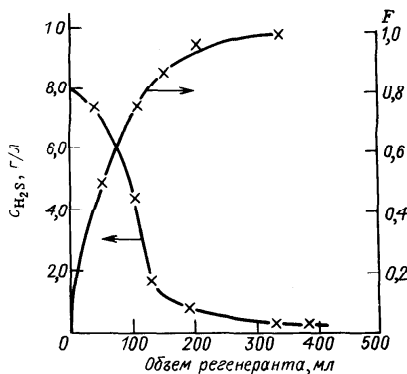


Рис. 2.54. Десорбция H_2S с анионита АВ-29-12П 5 % раствором $NaOH$

На рис. 2.54 представлены данные по регенерации анионита АВ-29-12П при использовании в качестве регенеранта 5 % раствора $NaOH$ и скорости фильтрования 0,42 л/ч [147].

Из данных рис. 2.54 следует, что для достижения 90 %-ной регенерации анионита требуется 3–4 объема регенеранта на 1 объем ионита. Концентрация Na_2S в

отработанном растворе равнялась приблизительно 0,13 моль/л. Повышение концентрации сульфида натрия в регенерате и степени использования $NaOH$ может быть достигнуто повторным использованием раствора. Применение возвратов увеличит степень использования $NaOH$ до 60 % и выше, при этом концентрация Na_2S в растворе может достигнуть 0,8 моль/л [147].

2.5.5. Регенерация анионитов от органических веществ

Многие аниониты достаточно активно поглощают пары фенола [148] и поэтому применяются для очистки воздушной среды.

Для исследования процессов сорбции и десорбции фенола в работе [149] использовали низкоосновной анионит АН-221 и высокоосновные аниониты АВ-17-8 и АВ-17-10П в Cl^- , OH^- и CO_3 -формах.

Регенерацию анионита проводили промывкой слоя ионита органическими растворителями, раствором Na_2CO_3 , водой, а также путем вакуумирования при различных температурах.

Вакуум-термическая десорбция фенола из анионитов проводилась в течение 3 ч при остаточном давлении около 1–2 мм рт. ст. Приведенные в табл. 2.23 данные свидетельствуют о низкой эффективности вакуумтермической регенерации анионитов. Низкоосновный макропористый анионит АН-221 регенерируется лучше, чем все остальные аниониты, хотя степень извлечения фенола не достигает и 30 %.

Вода при температуре 20 °С практически также не извлекает фенола из изученных ионных форм высокоосновных ионитов. Процесс регенерации водой при повышенной температуре 90 °С протекает медленно, при этом удастся десорбировать лишь около половины поглощенного анионитами фенола (рис. 2.55).

Из хлоридной формы ионита АВ-17-8 фенол извлекается более полно и при меньших расходах регенерирующего агента по сравнению с гидроксильной формой [149].

Таблица 2.23. Вакуумтермическая регенерация анионитов

Анионит в Cl-форме	Температура, °C	Степень извлечения фенола, %	Анионит в Cl-форме	Температура, °C	Степень извлечения фенола, %
АН-221	100	28,4	AB-17-10П	60	0,3
AB-17-8	60	1,3		100,	4,6

С увеличением числа циклов сорбция-регенерация изменяется окраска анионитов и необратимо падает емкость и степень регенерации, особенно для ОН-формы.

Низкоосновной анионит АН-221 в CO_3 -форме регенерируется на 50 % водой при температуре 20°C , что, скорее всего, связано с преимущественно молекулярным механизмом сорбции фенола [149].

В табл. 2.24 представлены данные по регенерации анионитов в различных формах водой и органическими реагентами при реализации 1 цикла сорбция-десорбция.

Лучшей регенерирующей способностью для всех ионитов, как следует из табл. 2.24, обладают метанол и смесь метанол-бензол в соотношении 1 : 1. При этом достигается степень десорбции 60–80 %. Емкость анионитов остается постоянной при использовании их в цикле сорбция-десорбция 10 и более раз [149].

Низкоосновные аниониты МВП-3 и ВП-1 поглощают фенол из производственных сульфатных щелоков в количестве 40–70 % от веса смолы при концентрации фенола 10 г/л. В работе [150] насыщенный фенолом анионит МВП-3 регенерировался 10 и 20 % растворами NaOH в динамических условиях при скорости фильтрования регенерирующего раствора 50 мл/ч. Было показано, что использование концентрации щелочи выше 10 % раствора является нерациональным. При использовании 10 % раствора NaOH 80–90 % поглощенного смолой фенола извлекаются в течение 3–4 ч. После 20 циклов сорбция-десорбция поглотительная способность анионита МВП-3 практически не изменялась [150].

Авторы работы [151] приводят литературные данные по поглощению из водных растворов фенолов, ароматических и алифатических кислот, ароматических и алифатических аминов, спиртов и эфиров, алкилсульфатов, белков и антибиотиков и других органических соединений анионитами разных марок. Однако данные по регенерации в упомянутой работе отсутствуют.

В работе [90] исследована регенерация анионита АВ-17 после

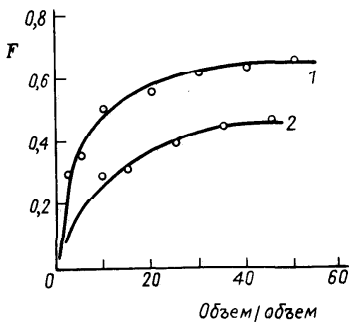


Рис. 2.55. Десорбция фенола с анионита АВ-17-8 водой при 90°C :

1 – АВ-17-8 в Cl-форме; 2 – АВ-17-8 в ОН-форме

насыщения последнего ПБПК (*n*-трет-бутилпирокатехин). Регенерация анионита АВ-17 после насыщения ПБПК крайне затруднительна, поэтому авторами работы [90] предложен метод экстрактивной регенерации, который осуществляется в два этапа: десорбция ПБПК 2 н. раствором H_2SO_4 и экстракция ПБПК раствором дихлорэтана. Повышение эффекта регенерации смолы достигается введением третьей фазы — экстрагента, благодаря чему десорбированные из анионита соединения выводятся из сферы реакции и сдвигают равновесие последней в сторону десорбции ПБПК из анионита. Степень регенерации за один цикл достигает 60 %, и полная регенерация может быть достигнута за 2–3 цикла, причем эффективность процесса не меняется при многократном чередовании циклов сорбция-регенерация [90].

После проведения регенерации отработанный раствор разделяют на водный и органический слои. Водный слой, содержащий серную кислоту, доукрепляют десорбентом до первоначальной концентрации. Из органического слоя рекстрагируют ПБПК отработанным раствором едкого натра. После рекстракции практически весь ПБПК переходит в раствор едкого натра. После этого раствор десорбента и экстрагент применяют повторно.

В работе [152] исследовалась сорбция и десорбция янтарной кислоты ($H_2C_4H_4O_4$) на анионите АВ-16Г. Данные, представленные в табл. 2.25, показывают, что после контакта анионита с раствором янтарной кислоты

Таблица 2.24. Извлечение фенола из анионитов

Анионит и его форма	Регенерирующий агент	Активность анионита, % поглощения фенола		Удельный расход регенерирующего агента, объем объем смолы	Степень извлечения фенола, %
		до регенерации	после регенерации		
АН-221, ОН ⁻	Вода (20 °С)	36,0	17,7	10–12	49
	Этанол	36,0	20,1	1,5–2,0	55
	Метанол	36,0	22,0	1,5–2,0	61
	Метанол–бензол (1 : 1)	36,0	24,9	1,5–2,0	70
АН-221, CO ₃ ²⁻	Этанол	30,0	18,3	1,5–2,0	60
	Метанол	30,0	20,2	1,5–2,0	67
	Метанол–бензол (1 : 1)	30,0	23,2	1,3–1,5	77
АВ-17-8, ОН ⁻	Вода (90 °С)	100	40	15–20	4
	Ацетон	100	10,6	6–7	11
	Метанол	100	75	6–7	75
АВ-17-8, Cl ⁻	Вода (90 °С)	92	55,3	15–20	60
	Ацетон	92	10,9	6–7	13
	Метанол	92	62,7	6–7	69
АВ-17-10П, ОН ⁻	Метанол	100	82,4	4–5	82
АВ-17-10П, CO ₃ ²⁻	Метанол	90	75	4–5	82

Таблица 2.25. Сорбция и десорбция янтарной кислоты с использованием анионита АВ-16Г в ОН-форме

Температура, °С	Количество сорби- рованной кислоты, мг-экв/г	Количество десорби- рованной кислоты, мг-экв/г		Количество оставшейся в смоле кислоты, мг-экв/г
		ацетоном	0,25 н. NaOH	
20	7,90	3,10	4,80	0
40	8,10	3,00	4,90	0,20
60	9,10	2,20	4,90	2,00

при 60 °С и регенерации ацетоном и раствором щелочи NaOH в анионите остается приблизительно 2,0 мг-экв янтарной кислоты на 1 г смолы. Это объясняется тем, что наряду с молекулярной и ионообменной сорбцией в фазе анионита АВ-16Г при повышенной температуре наблюдается образование ковалентных связей и накопление COOH-групп [152]. Последнее приводит к превращению анионита в амфотерный ионообменник. Полное удаление янтарной кислоты из смолы происходит при использовании соляной кислоты ($\text{pH} \approx 1$).

2.5.6. Регенерация анионитов от красящих веществ

Аниониты ЭДЭ-10П, АВ-16ГС и другие применяются для очистки различных продуктов от красящих веществ, например в пищевой промышленности при получении сахарных растворов. Эффективность использования ионитов в многоцикловых процессах зависит от степени регенерации их не только от минеральных, но и красящих веществ.

В работе [108] исследовалась регенерация анионита ЭДЭ-10П от красящих веществ 1 н. раствором NaOH из расчета 18 эквивалентов регенеранта на 1 эквивалент смолы. Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 2.56.

Анализ полученных данных показывает, что первые 2 эквивалента щелочи извлекают 60 % сорбированных красящих веществ, 3 последующих эквивалента — 23,5 % и 13 остальных эквивалентов — всего 16,5 %. Таким образом, основная часть красящих веществ десорбируется двумя первыми эквивалентами NaOH. Учитывая, что после пропускания 1,5 эквивалентов щелочи на 1 эквивалент емкости смолы десорбируется приблизительно 40 % красящих веществ и щелочность регенерата при этом практически становится равной щелочности исходного раствора, рекомендуется регенерацию анионита ЭДЭ-10П проводить из расчета 2 эквивалента NaOH на 1 эквивалент емкости смолы с повторным использованием последних 0,5 эквивалентов щелочи. Оптимальная скорость регенеранта не должна превышать 5 м/ч (рис. 2.57).

В табл. 2.26 приведены результаты изменения обменной емкости анионита в зависимости от числа рабочих циклов сорбция-регенерация.

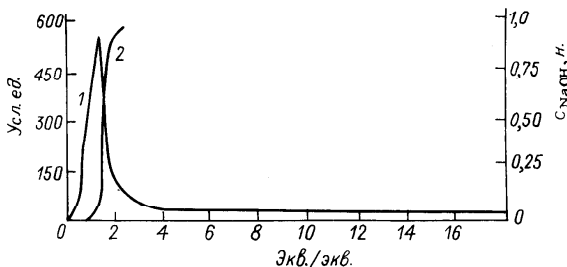


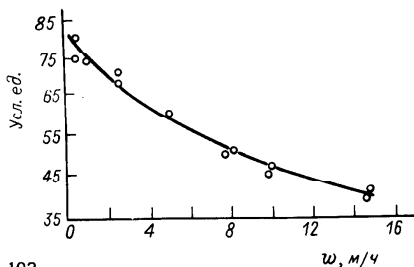
Рис. 2.56. Регенерация анионита ЭДЭ-10П от красящих веществ 1 н. раствором NaOH:

1 — изменение цветности регенерата; 2 — изменение щелочности регенерата

Для восстановления первоначальной обменной емкости анионита и способности сорбировать красящие вещества периодически проводится двойная регенерация: анионит обрабатывается 1 н. раствором HCl из расчета 6 эквивалентов соляной кислоты на 1 эквивалент емкости смолы, затем отмывается водой от избытка кислоты и обрабатывается раствором NaOH из расчета 2 эквивалента щелочи на 1 эквивалент емкости смолы. Однако даже при использовании двойной регенерации в дальнейшем емкость анионита снижается до 60 % от исходной [108].

В работе [153] приведены результаты по регенерации анионита АВ — 16ГС от красящих веществ (табл. 2.27).

Добавка 1% H_2O_2 к раствору 0,5 н. HCl увеличивает эффективность десорбции на 17 — 24 % по сравнению с чистой соляной кислотой. Для десорбции красящих веществ из анионита АВ-16ГС использовали также растворы карбоновых и дикарбоновых кислот [154] (табл. 2.28). Приведенные данные показывают, что небольшие добавки (1 %) карбоновых и дикарбоновых кислот к раствору хлористого натрия во всех случаях увеличивают десорбцию красящих веществ из анионита по сравнению с действием чистого хлористого натрия. Сравнение регенерирующей способности смесей 1 % $HCOOH + 0,5$ н. NaCl, 1 % $H_2C_2O_4 + 0,5$ н. NaCl и наиболее эффективного из всех применяемых регенерантов — раствора соляной кислоты (одинаковой с органическими кислотами нормальной



ностью) показало, что лучшим регенерантом для анионита АВ-16ГС является раствор хлористого натрия с добавкой щавелевой кислоты (табл. 2.29) [154].

Рис. 2.57. Десорбция красящих веществ с анионита ЭДЭ-10П в зависимости от скорости фильтрации раствора щелочи

Таблица 2.26. Данные по изменению обменной емкости анионита ЭДЭ-10П при многократном использовании в цикле сорбция-регенерация при удалении красящих веществ из сахарных растворов

Номер цикла	ПОЕ по 0,1 н. HCl, мг-экв/г	ПОЕ, % от исходной	Уменьшение обменной емкости, %
0	5,96	100	0
15	4,91	82,4	17,6
25	3,42	57,4	42,6
40	3,59	60,2	39,8
50	3,75	63,0	37,0

Таблица 2.27. Данные по регенерации анионита АВ-16ГС

Образцы смолы АВ-16ГС	Регенерирующий раствор	Десорбция красящих веществ, %
Свежая	0,5 н. HCl	67,3
	0,5 н. HNO ₃	58,8
	0,5 н. NaOH	41,4
Работавшая 7 месяцев	0,5 н. HCl	64,4
	0,5 н. HNO ₃	53,5
	0,5 н. NaOH	50,9
Свежая	0,5 н. HCl + 1 % H ₂ O ₂	91,4
Работавшая 7 месяцев	0,5 н. HCl + 1 % H ₂ O ₂	82,1

Таблица 2.28. Десорбция красящих веществ из анионита АВ-16ГС

Регенерант	Степень десорбции, %	
	товарный анионит	лабораторный анионит
0,5 н. NaCl	22,3	14,2
1 % HCOOH	21,6	—
1 % CH ₃ COOH	3,3	—
1 % C ₃ H ₇ COOH	2,7	—
1 % H ₂ C ₂ O ₄	34,0	24,4
1 % H ₂ C ₃ H ₂ O ₄	—	—
1 % H ₂ C ₄ H ₄ O ₄	5,7	2,7
1 % H ₂ C ₅ H ₆ O ₄	5,4	2,6
1 % H ₂ C ₆ H ₈ O ₄	4,3	2,3
1 % HCOOH + 0,5 н. NaCl	65,4	54,7
1 % CH ₃ COOH + 0,5 н. NaCl	59,2	46,0
1 % C ₃ H ₇ COOH + 0,5 н. NaCl	54,2	42,0
1 % H ₂ C ₂ O ₄ + 0,5 н. NaCl	69,9	59,0
1 % H ₂ C ₃ H ₂ O ₄ + 0,5 н. NaCl	66,9	54,0
1 % H ₂ C ₄ H ₄ O ₄ + 0,5 н. NaCl	62,7	46,7
1 % H ₂ C ₅ H ₆ O ₄ + 0,5 н. NaCl	57,8	44,7
1 % H ₂ C ₆ H ₈ O ₄ + 0,5 н. NaCl	55,9	42,3

Таблица 2.29. Десорбция красящих веществ из анионита АВ-16ГС в Cl и OH-форме

Форма смолы	Регенерант	Количество сорбированного красящего вещества, усл. ед.	Степень десорбции, %	Количество сорбированного красящего вещества после десорбции, усл. ед.
Cl ⁻	0,22 н. HCl	203,0	60,0	172,1
	0,22 н. HCOOH + 0,5 н. NaCl	203,0	65,4	174,0
	0,22 н. H ₂ C ₂ O ₄ + 0,5 н. NaCl	203,0	69,9	181,1
OH ⁻	0,22 н. HCl	137,5	27,2	—
	0,22 н. HCOOH + 0,5 н. NaCl	137,5	58,0	—
	0,22 н. H ₂ C ₂ O ₄ + 0,5 н. NaCl	137,5	59,8	—

Для обесцвечивания растворов аминокислот, антибиотиков, лактозы, итаконовой кислоты и т. д. успешно используют ионсорбент ИА-1р. В работе [155] исследовались закономерности десорбции красителей метиленового голубого (МГ), бромфенолового синего (БФС), эозина и т. д. из ионсорбента ИА-1р. В качестве десорбентов использовали воду, растворы соляной, серной кислот, щелочей и других веществ. Десорбция красителей водой возможна только в случае МГ, что свидетельствует о молекулярном механизме его сорбции. Десорбция растворами кислот для исследованных веществ практически невозможна. Из щелочных десорбентов лучшими являются: 5 % раствор аммиака и 2 % раствор NaOH. Следует отметить, что степень десорбции органических веществ щелочными растворами зависит от pH раствора, из которого проводилась сорбция. С увеличением pH раствора при сорбции органических красящих веществ увеличивается и степень десорбции.

2.5.7. Регенерация анионитов от ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), молекулярно сорбированные анионитами, не вытесняются из смол даже концентрированными неорганическими щелочами или солями. Регенерация анионитов после сорбции ПАВ проводится с помощью органических растворителей с добавлением водных растворов неорганических электролитов.

Для десорбции ПАВ применяют метанол, этанол, ацетон, этилацетат, диоксан и неорганические электролиты — хлористый натрий, едкий натр [156, 157].

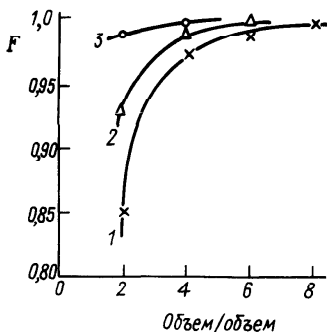
В работе [156] исследовали регенерацию анионита АВ-17МС растворами этанол—хлористый натрий—вода и диоксан—хлористый натрий—вода. Применение добавки хлористого натрия при регенерации анионитов от ПАВ дает лучшие результаты и позволяет непосредственно перевести сорбент в Cl-форму. Было показано, что для регенерации анионита целесообразно использовать водно-этанольный раствор с содержанием

Рис. 2.58. Степень регенерации анионита АВ-17МС от ПАВ водно-спиртовым раствором хлористого натрия при 53 °С:

1 — додецилбензолсульфонат; 2 — дедил-
сульфат; 3 — додецилсульфат — тетрадецил
сульфат

этанола 71 % и с концентрацией NaCl, равной 40,9 г/л, при температуре процесса десорбции 53 °С. Данные по регенерации анионита АВ-17МС для различных ПАВ представлены на рис. 2.58.

При десорбции происходит концентрирование ПАВ в 200–300 раз при концентрации их в исходном растворе 0,5 г/л. Извлечение ПАВ из элюата можно проводить различными методами — отгонка этанола с последующей отгонкой воды, отстаивание и фильтрование [156].



2.5.8. Отравление анионитов и их восстановление

В промышленных растворах, подвергаемых переработке методами ионообменной технологии, как правило, кроме основных компонентов присутствуют различные примеси. По характеру поведения в процессе ионного обмена последние можно подразделить на инертные, депрессирующие и отравляющие. Наиболее важными из последних являются: в карбонатных пульпах — полиитиониты, элементарная сера и органические вещества; в цианидных средах — роданиды и цианистые комплексы кобальта; в кислых — кремневая кислота и трехвалентное железо [158].

Накопление этих примесей в ионитах приводит к значительному уменьшению обменной емкости, ухудшению кинетических характеристик сорбентов. Изучение процесса десорбции вредных веществ с анионитов проводилось в работе [158]. При наличии в ионитах полиитионитов перед десорбцией необходимо разрушить их с помощью едкого натра или окислителей. Наиболее опасным отравляющим веществом для анионитов является элементарная сера, которая в процессе сорбции отлагается в порах и забивает последние. Характер осадка зависит от длительности работы ионита. Однако полностью удалить из анионита серу не удастся.

На анионитах типа АМ, АВ-17 хорошо сорбируются цианистые комплексы трехвалентного кобальта. Однако последние легко элюируются роданистым аммонием и не могут быть причиной отравления анионитов. Отравление ионитов наблюдается при поглощении цианистых комплексов двухвалентного кобальта. Для удаления цианистого кобальта из анионита требуется жесткое химическое воздействие: высокая температура, обработка роданидом аммония с последующим применением растворов минеральных кислот [159].

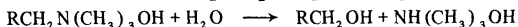
Метод десорбции кобальта раствором нитрата натрия не получил практического применения [158].

В анионитах со временем накапливаются ионы других тяжелых металлов — трехвалентного железа, титана, тория, циркония и др. Для удаления их из анионита в цикле сорбция-десорбция периодически включается дополнительная обработка ионита специальными растворами. Ниже представлены регенеранты и последовательность их пропуска через слой анионита [159]:

Элемент	Регенерант
Ti, Th	2–5 % раствор NaOH – вода – 25 % раствор H_2SO_4
Fe (III)	2 % раствор NH_4Cl или 15 % раствор HCl при 80 °C
Mo	Раствор аммиака или раствор NaOH

Явление, называемое „старением“, связанное с потерей части обменной емкости сорбента и его механическим разрушением, наблюдается и при эксплуатации анионитов в установках для обессоливания воды [160]. В основе этого явления лежит отравление анионитов веществами гумусового характера. Сопутствующими этому отравлению факторами являются окисление кислородом и хлором, необратимая сорбция кремневой кислоты, железа и алюминия и т. д. Следует отметить и процесс измельчения смолы, который происходит как за счет действия щелочного раствора регенеранта, так и за счет контакта анионита с потоком воды.

Авторы работы [161] предполагают, что разрушению подвергаются высокоосновные функциональные группы и происходит дезаминирование анионита вследствие взаимодействия воды с группами четвертичного аммониевого основания, например, по реакции [162]:



Известно, что при эксплуатации анионита АВ-17 в течение 1 года в промышленном фильтре смешанного действия при обессоливании воды, содержащей 15 мг/л кремневой кислоты и незначительное количество органических веществ (перманганатная окисляемость 0,3 мг O_2 /л), снижение полной обменной емкости сорбента происходит на 30 % [161].

2.6. РЕГЕНЕРАЦИЯ СМЕШАННОГО СЛОЯ ИОНИТОВ

Смешанный слой ионитов широко используется в технологии водоподготовки. Его эффективность обусловлена образованием в процессе ионного обмена малодиссоциированного соединения воды, что значительно сдвигает ионообменное равновесие в сторону сорбции присутствующих в воде ионных соединений и позволяет достичь высокой степени их извлечения. В процессе эксплуатации смешанного слоя ионитов наибольшую сложность представляет его регенерация. Существующие методы регенерации смешанного слоя ионитов можно разделить на две группы: 1) методы, требующие предварительного разделения смеси ионитов на катионит и анионит; 2) методы регенерации без разделения смеси ионитов.

В методах первой группы используется обычная реагентная химическая регенерация кислотными и щелочными растворами слоев индивидуальных ионитов, которые образуются после разделения смеси сорбентов. Разделение смеси ионитов проводят различными способами.

1. В гидравлических методах, основанных на различии плотностей и размеров зерен катионита и анионита, последние перераспределяют в аппаратах восходящим потоком воды или раствора электролита. Второе предпочтительнее, так как предотвращает слипание зерен в друзы.

2. Методы флотации основаны на том, что отдельные составляющие смеси подвергают флотации в различной степени. Это связано с неодинаковой способностью к закреплению пузырьков воздуха на поверхности ионитовых зерен. Закономерности флотационного извлечения катионитов и анионитов из водных растворов с помощью ПАВ рассмотрены в работе [163].

3. Методы магнитной сепарации применяются в том случае, если один из разделяемых ионитов в своем составе имеет парамагнитные вещества, вводимые при синтезе (обычно Fe_3O_4 в количестве около 15 % по массе). Для разделения смесь ионитов предварительно выгружают из аппарата и подсушивают, а затем классифицируют в магнитном сепараторе.

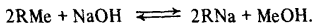
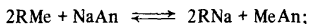
Для регенерации разделенных ионитов применяют последовательный двухступенчатый или параллельный одноступенчатый метод.

Последовательная двухступенчатая регенерация. Последовательная обработка ионитов щелочным, а затем кислотным раствором состоит в том, что на первой стадии регенерации раствор едкого натра подают в верхнюю часть колонны, который проходит сначала через слой анионита, а затем через слой катионита, после чего выходит через распределитель, расположенный внизу колонны. При этом происходят реакции:

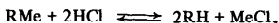
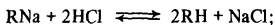
1) в слое анионита



2) в слое катионита



После перевода анионита в OH-форму на второй стадии регенерации раствором кислоты осуществляют регенерацию катионита в H-форму:



Отмывка от регенерирующего раствора, осуществляемая после каждой стадии регенерации, обычно проводится с помощью деионизированной воды, которая пропускается через оба слоя ионитов сверху вниз. Полученные иониты в H- и OH-формах перемешивают сжатым воздухом или азотом для получения смешанной шихты [164]. Схема последовательной регенерации показана на рис. 2.59.

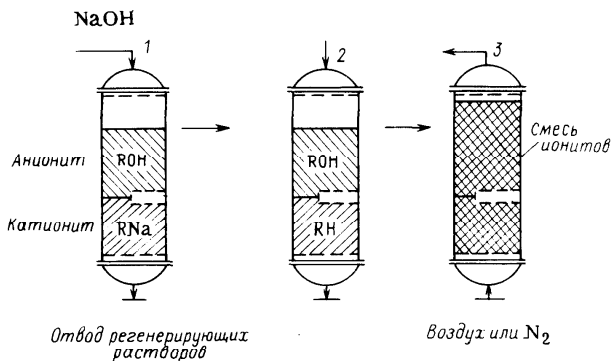
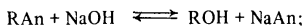


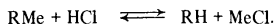
Рис. 2.59. Схема последовательной регенерации смешанного слоя ионитов:
1-3 — стадии

Параллельная одноступенчатая регенерация. При параллельной регенерации ионитов одновременно пропускают раствор NaOH через слой анионита сверху и раствор HCl (H_2SO_4 , HNO_3) через слой катионита снизу вверх. Вывод обоих регенерирующих растворов из колонны производится через средний распределитель. При этом происходят реакции:

1) в слое анионита



2) в слое катионита



Промывка регенерированных ионитов водой осуществляется по аналогичной схеме. Смешение приготовленных к употреблению ионитов осуществляется так же, как и после двухступенчатой регенерации. Схема параллельной регенерации показана на рис. 2.60.

Недостатком последовательной регенерации является возможность образования в слое катионита осадка (например, $Mg(OH)_2$), который необходимо удалить полностью, поскольку в противном случае будет происходить загрязнение воды при обессоливании.

При параллельной регенерации образование осадков гидроксидов исключается [164].

Регенерация смешанного слоя ионитов без разделения на индивидуальные иониты может быть осуществлена двумя способами: 1) безреагентная электрохимическая регенерация, закономерности которой рассмотрены в гл. 4; 2) реагентная химическая регенерация, основанная на использовании высокомолекулярных кислот, таких как полиметафосфорная, полигалактуроновая, лигнинсульфоновая и др.

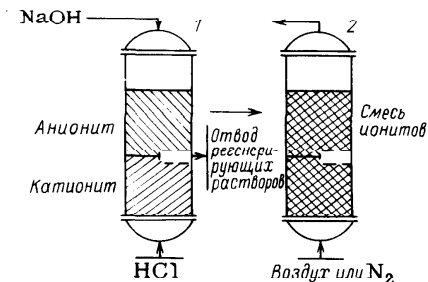


Рис. 2.60. Схема параллельной регенерации смешанного слоя ионитов:
1–2 – стадии

При использовании второго способа регенерации пропускают раствор щелочи через смешанный слой, переводя анионит в ОН-форму, а катионит – в Na-форму. После отмывки от щелочного раствора через слой пропускают раствор какой-либо достаточно сильной кислоты, анион которой имеет столь большие размеры, что не проникает в фазу анионита или диффундирует крайне медленно. Поскольку такие анионы обмениваются с анионитом очень медленно или не обмениваются вообще, а катионит переходит в Н-форму достаточно быстро, то получают отрегенированную смесь катионита в Н-форме и анионита в ОН-форме.

В работе [165] при использовании лигнинсульфоновой кислоты для регенерации катионита в смешанном слое показано влияние концентрации кислоты на степень „загрязнения” анионита АВ-17-8ч (рис. 2.61).

Данные, приведенные на рис. 2.61, позволяют сделать заключение, что кислота с молекулярной массой более 5000 практически не вступает в ионный обмен с анионитом.

На основании полученных экспериментальных данных [165] предложена номограмма (рис. 2.62) для определения времени проведения процесса регенерации, а соответственно и количества расхо-

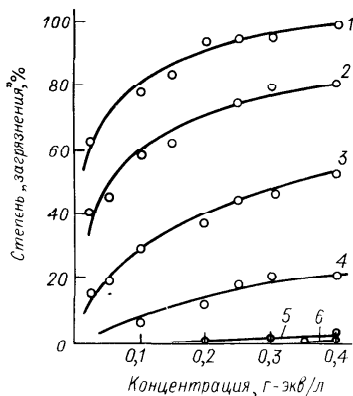


Рис. 2.61. Влияние концентрации лигнинсульфоновой кислоты на степень „загрязнения” анионита АВ-17-8ч: молекулярная масса кислоты: 1 – 345; 2 – 450; 3 – 500; 4 – 1000; 5 – 3200; 6 – 5000

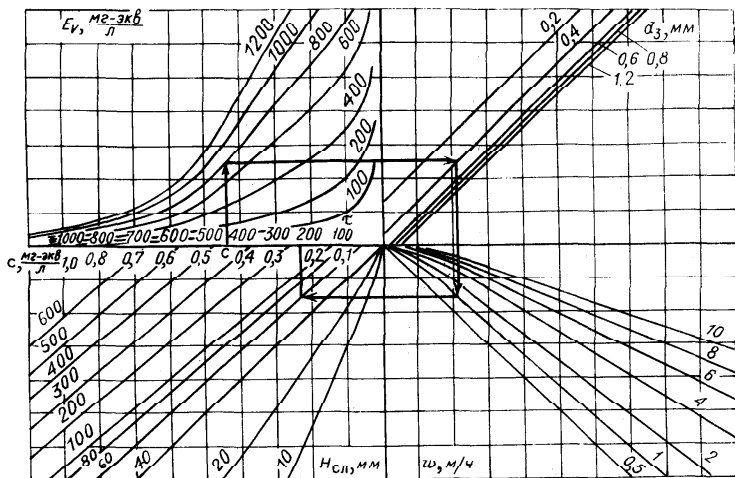


Рис. 2.62. Номограмма для определения времени проведения процесса регенерации катионита КУ-2-8 в Na-форме для промышленных фильтров смешанного действия

дуюемой кислоты на регенерацию катионита КУ-2-8 в Na-форме для промышленных фильтров смешанного действия в зависимости от концентрации ионов натрия в катионите, среднего размера зерна смолы, высоты слоя загрузки смолы в фильтре, концентрации лигнинсульфоновой кислоты в исходном растворе и скорости фильтрования.

Из рис. 2.62 следует, что если $c_{Na} = 0,44$ г-экв/л, концентрация лигнинсульфоновой кислоты $E_V = 800$ мг-экв/л, диаметр зерна катионита $d_3 = 0,4$ мм, $w = 1$ м/ч, $H_{сл} = 60$ мм, то время регенерации τ составит приблизительно 230 мин.

Глава 3

БЕЗРЕАГЕНТНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ

3.1. Термохимическая регенерация

Безреагентная регенерация основана на проведении процесса без применения регенерационных растворов и возможна как в случае физической сорбции, так и в случае некоторых специфических обменных процессов. Однако в случае ионообменного механизма сорбции безреагентная регенерация обусловлена химическими процессами, но в отличие от реаген-

тной регенерации регенерирующие ионы не вводятся в систему извне, а образуются в ней самой (например, в результате процесса гидролиза функциональных групп).

Среди безреагентных методов регенерации ионообменных смол следует выделить сиротерм-процесс, который получил достаточно широкое применение при обессоливании вод с солесодержанием не выше 3000 мг/л [166] с использованием специально подобранной смеси низкоосновных и слабокислотных ионообменных смол.

Реакцию сорбции соли на этих смолах можно записать следующим образом:



После проведения процесса сорбции осуществляют процесс регенерации. Особенность его заключается в том, что используется горячая вода для регенерации смолы, насыщенной солью.

Теоретическая величина емкости сиротерм-ионитов порядка 2 мг-экв/г, однако емкости, достигнутые в настоящее время, значительно ниже и примерно на порядок меньше емкости обычных ионитов.

Авторы работы [167] считают, что основными причинами низкой емкости являются образование внутренней соли, низкие кинетические свойства и вид изотермы сорбции. В работе исследованы емкостные и кинетические свойства сиротерм-ионита амберлайт ХД-2, синтез которого, по мнению авторов, был осуществлен так, что в порах микропористого ионита с одним типом функциональных групп проводился синтез ионита с функциональными группами противоположного знака.

Кинетические кривые сорбции на ионите амберлайт ХД-2 из растворов разной концентрации приведены на рис. 3.1.

Очевидно, что в случае осуществления регенерации избыточным количеством горячей дистиллированной воды за счет гидролиза происходит перевод в форму основания или кислоты практически всех функциональных групп, которые способны сорбировать NaCl из раствора.

В работе [167] делается вывод о том, что наибольшей сиротерм-емкостью должны обладать такие иониты, у которых изотерма

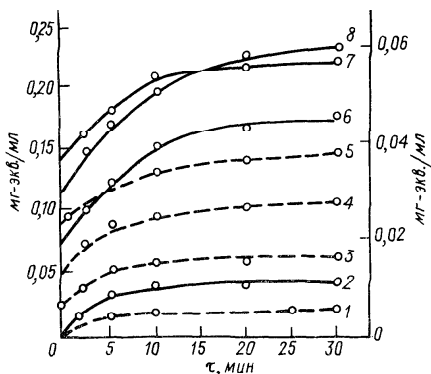


Рис. 3.1. Кинетические кривые сорбции NaCl ионитом амберлайт ХД-2, регенерированным горячей водой (штриховые линии — масштаб слева) или раствором хлористого натрия при 100 °С (непрерывные линии — масштаб справа):

1,2 — 0,002; 3,6 — 0,005;
4,7 — 0,01; 5,8 — 0,02 н.
NaCl

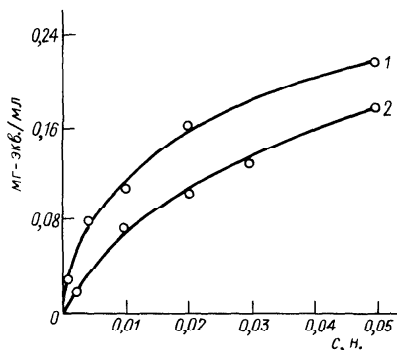


Рис. 3.2. Изотермы сорбции NaCl на ионите амберлайт XD-2 при комнатной (1) и повышенной (2) температуре

сорбции соли при повышенной температуре (80 – 100 °C) будет близка к линейной или даже вогнутой.

На рис. 3.2. представлены изотермы сорбции для исследованного сиротерм-ионита при комнатной температуре и при 100 °C.

Время полуобмена составляет 1,5–3 мин, что

является достаточно неплохим показателем кинетических свойств амберлайта XD-2.

Получение новых сиротерм-ионитов с высокими не только кинетическими свойствами, но и емкостями является основной задачей для экономического обоснования при проектировании промышленных установок сиротерм-процессов в водоподготовке.

Известны новые магнитные сиротерм-смолы, рассчитанные на регенерацию водой с температурой 80–100 °C, с размерами частиц смолы 100 мкм, что существенно улучшает массо- и теплообменные характеристики процесса. В состав смолы вводится 10–15 % ферромагнитных материалов [167].

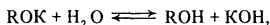
За рубежом создано и проектируется большое число установок различной мощностью с использованием терморегенерируемых ионообменных смол [168]. Спроектирована установка с использованием амберлайта XD-5 производительностью $1 \cdot 10^4$ м³/сутки для опреснения солоноватой воды [20, 169].

Обзор литературы по терморегенерируемым смолам, которые широко используются за рубежом для безреагентной очистки природных и сточных вод, их свойства, марки и характеристики даны в работе [170].

Термогидролитическое расщепление солевых форм ряда ионитов может быть использовано для их регенерации. Однако процесс гидролиза обратим и степень его для разных солевых форм зависит от силы сродства противоионов к функциональным группам, возрастая с увеличением объема контактирующей воды, температуры и с уменьшением констант ионизации ионогенных групп Н- и ОН-форм ионитов, а также оснований и кислот, образующихся при гидролизе [9] (рис. 3.3).

Проведение процесса в динамических условиях при больших затратах воды и теплоты может привести практически к полному переводу солевой формы в кислотную или основную. Однако эти затраты будут исключительно велики (рис. 3.4).

О кинетических закономерностях процесса гидролиза можно судить по исследованиям, приведенным в работе [171], в которой изучалась кинетика частичной регенерации сульфифенольного катионита КУ-1 в К-форме путем гидролиза деионизированной водой. Рассчитанный эффективный коэффициент диффузии был равен приблизительно $4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Такое резкое уменьшение коэффициента диффузии по сравнению с обменом на сульфогруппах ($10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) объясняется тем, что в отличие от взаимодиффузии двух обменивающихся ионов в данном случае происходит диффузия молекул щелочи, образующейся по реакции:



где R — полимерная часть ионита с неучаствующими в процессе гидролиза сульфогруппами.

В работе [172] на примере отечественных марок ионитов АН-31 и КБ-4 показана возможность достижения степени регенерации 80 % для анионита и 90 % для катионита.

Расход воды на гидролитическую регенерацию можно существенно уменьшить, если вести процесс в статических условиях и при создании вакуума. При этом будет происходить смещение равновесия не только за счет температуры, но и вследствие удаления летучих соединений. Однако этот принцип пригоден лишь для солевых форм гидролизующихся до газообразных продуктов [9].

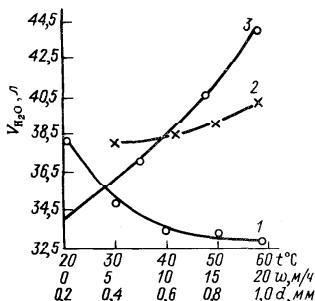
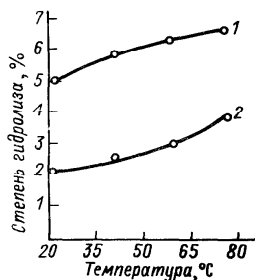


Рис. 3.3. Влияние температуры на степень гидролиза анионита АВ-17 в борнокислой форме (1) и катионита КБ-4П-2 в калиевой форме (2) в статических условиях

Рис. 3.4. Влияние температуры (1), скорости потока (2) и размера гранул (3) на расход воды, необходимый для полной гидролитической регенерации анионита АВ-17 в борнокислой форме:

1 — $w = 5 \text{ м/ч}$; $d = 0,25 \div 0,50 \text{ мм}$; 2 — $t = 20^\circ \text{C}$; $d = 0,25 \div 0,50 \text{ мм}$; 3 — $t = 20^\circ \text{C}$; $w = 5 \text{ м/ч}$

3.2. ДЕСОРБЦИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ионообменные материалы являются эффективными сорбентами различных газов и паров. Например, сорбция диоксида серы на анионитах АН-221 и АВ-171 [173], аммиака на катионите КУ-23 [174], паров фенола на анионитах АВ-17-8 и АВ-17-10П [149]. Учитывая некоторые особенности сорбции газообразных веществ ионитами, а именно, то обстоятельство, что необменное поглощение составляет значительную долю общего сорбционного эффекта, в качестве дешевого регенеранта можно использовать водяной пар. Применение его в качестве десорбента сокращает расход деионизированной воды, а в случае образования при десорбции летучих веществ позволяет увеличить эффективность процесса регенерации.

В одной из немногих работ [175], посвященных этой проблеме, исследовалась десорбция водяным паром катионита КБ-4П-2 в аммонийной и калиевой формах. На рис. 3.5 показаны кривые регенерации с использованием водяного пара и воды.

Аммонийная форма катионита КБ-4П-2 регенерируется паром значительно эффективнее, чем обычным водяным потоком. Однако подобный эффект не наблюдается в случае регенерации КБ-4П-2 в К-форме, несмотря на увеличение температуры пара.

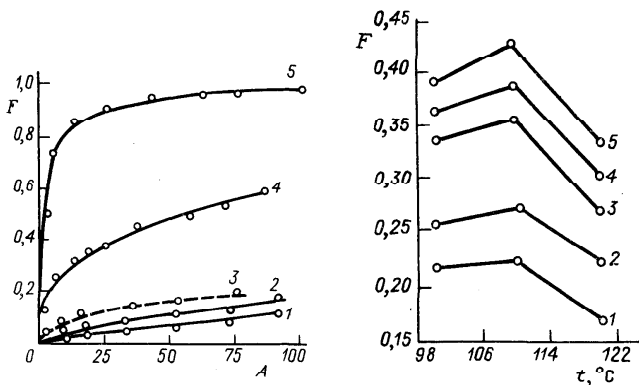


Рис. 3.5. Регенерация солевых форм катионита КБ-4П-2 водяным паром и водой: 1 – калиевая форма, водяной пар ($p = 0,5 \cdot 10^5$ Па, $t = 120^\circ\text{C}$); 2 – калиевая форма, водяной пар ($p = 0,5 \cdot 10^5$ Па, $t = 105^\circ\text{C}$); 3 – калиевая форма, вода ($t = 90^\circ\text{C}$); 4 – аммонийная форма, вода ($t = 90^\circ\text{C}$); 5 – аммонийная форма, водяной пар ($p = 10^5$ Па, $t = 105^\circ\text{C}$); A – удельный расход воды или водяного пара, г/мг-экв смолы

Рис. 3.6. Влияние температуры пара ($p = 10^5$ Па) на степень регенерации хлоридной формы анионита ЭДЭ-10П:

удельный расход пара: 1 – 4,54; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 86,36 г/мг-экв смолы

Исследовано также [149] совместное влияние давления и температуры водяного пара на степень регенерации анионитов ЭДЭ-10П в Cl-форме и АН-2Ф в SO_2 -форме (рис. 3.6 и 3.7).

Изобарические кривые, изображенные на рис. 3.6, показывают, что температурный оптимум процесса соответствует 110°C . Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению регенерационного эффекта, что обусловлено некоторым обезвоживанием ионитов.

Регенерацию водяным паром следует рекомендовать для ионитов, находящихся в форме ионов чрезвычайно летучих кислот или оснований, т. е. для того случая, когда регенерационные эффекты при использовании водяного пара достаточно велики.

В работе [149] исследовалась возможность регенерации различных анионитов от фенола методом вакуумно-термической десорбции. Авторами отмечается низкая эффективность процесса. Наибольшая степень регенерации (28–30 %) достигнута на низкоосновном макропористом анионите АН-221, что обусловлено, по-видимому, преимущественно молекулярным механизмом сорбции фенола данной смолой. (Реагентную регенерацию смолы от фенола – см. раздел 2.5.5).

Данные по восстановлению анионитов, отработанных по диоксиду углерода, с помощью термической регенерации с одновременной продувкой горячим воздухом, приведены в работе [9]. Результаты регенерации анионитов различной основности от CO_2 приведены в табл. 3.1.

Для гелевого высокоосновного анионита АВ-17 поглощение диоксида углерода осуществляется только за счет хемосорбции с образованием гидрокарбонатной формы, поэтому даже весьма длительная термообработка при значительном разрежении приводит к низкому регенерационному эффекту. То же самое происходит и при регенерации анионита АВ-17 в условиях продувки [9] (рис. 3.8).

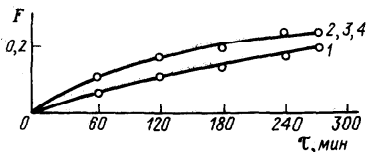
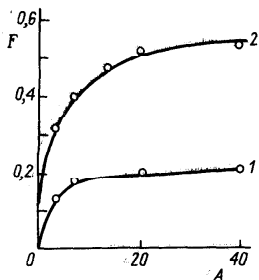


Рис. 3.7. Регенерация водяным паром ($p = 0,5 \cdot 10^5$ Па, $t = 105^\circ\text{C}$) анионита АН-2Ф, насыщенного сернистым ангидридом:

1 – образец, отмытый ацетоном; 2 – образец, не отмытый ацетоном; A – удельный расход пара, г/мг-экв смолы

Рис. 3.8. Регенерация анионита АВ-17, отработанного по CO_2 , продувкой воздухом: скорость воздуха (в см/мин): 1–3 – 1,6; 4 – 12; температура (в $^\circ\text{C}$): 1 – 40; 2,4 – 60; 3 – 80

Таблица 3.1. Десорбция CO_2

Марка анионита	Температура, °С	Давление $p \cdot 10^{-3}$, Па	Время, мин	Десорбировано CO_2	
				мг-экв	%
AB-17	80	100	270	4,05	6,7
	80	0,22	270	8,92	14,7
АН-221	80	90	270	38,56	86,6
	25	0,22	15	27,11	60,8
	25	0,22	270	39,06	87,7
	80	0,22	15	29,36	65,9
	80	0,22	30	37,40	84,0
	80	0,22	60	44,55	100

Однако для макропористого анионита АН-221, сорбирующего CO_2 за счет физической сорбции, термическая регенерация проходит полно как при вакууме, так и в условиях продувки горячим воздухом.

Регенерация ионитов, поглощающих компонент за счет физической сорбции, принципиально ничем не отличается от процесса регенерации сорбентов, способы и методы которой подробно изложены в работе [176].

Г л а в а 4

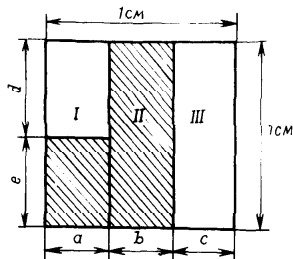
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ

4.1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как было рассмотрено ранее, основным источником замещающих ионов при химической регенерации могут служить растворы кислот, щелочей и их солей. Однако при таком способе регенерации расход регенеранта в три и более раз превышает стехиометрически необходимый. Наложение постоянного электрического поля на ионообменную колонку вызывает в ней перенос ионов. Основываясь на этой идее, можно организовать фронтальный процесс замещения сорбированных ионов на ионы регенеранта, результатом которого будет высокая эффективность использования регенерирующего раствора, и тем самым будет устранен основной недостаток химической регенерации. Эта идея впервые была высказана Хейманом и О'Доннелом [177]. Они предложили метод электрохимической регенерации ионитов продуктами электродных реакций.

Результаты исследований свидетельствуют об эффективности применения электродиализа с ионитовыми мембранами для электрохимической регенерации. При этом регенерируемый ионит играет роль межмембранной засыпки. Возможна также организация процесса ионирования, сочетающего одновременное протекание ионообменной сорбции с электрохимической регенерацией, что находит применение при деминерализа-

Рис. 4.1. Схема трехпроводной модели:
I–III – параллельные цепи; заштрихованная площадь – ионит, незаштрихованная – раствор



ции маломинерализованных вод, глубоко обессоливании воды с использованием в качестве межмембранной засыпки смешанного слоя ионитов.

Представляет интерес электрохимическая регенерация ионитов при электролизировании благородных металлов из слоя зернистого ионообменного материала [178, 179].

По сравнению с химической регенерацией электрохимическая имеет ряд преимуществ.

1. Электрохимические схемы ионного обмена не требуют расхода реактивов на регенерацию и воды на промывку ионита, в то время как обычная химическая регенерация приводит к значительному накоплению химических соединений в сточных водах и, как отмечалось, вызывает повышенный расход реагентов.

2. Электрохимические схемы ионообменной регенерации способствуют созданию непрерывных и управляемых (с помощью силы тока и напряжения) технологических процессов. Вследствие этого они могут быть достаточно легко автоматизированы.

3. Использование электрохимической регенерации позволяет отказаться от разделения ионитов при регенерации смешанного слоя, используемого в водоподготовке.

Значение этих преимуществ возрастает в связи с прогрессирующим загрязнением окружающей среды.

Однако необходимо указать и недостатки электрохимической регенерации: 1) значительный расход электроэнергии на преодоление омического сопротивления электродиализатора; 2) сравнительно низкая производительность.

Для оценки электрических параметров в процессе электрохимической регенерации ионообменных материалов необходимо знание величины электропроводности слоя гранулированных ионитов. Подробно эти вопросы рассмотрены в работах [49, 180]. Анализ некоторых методов расчета электропроводности предложен в работе [181].

Наиболее удобной для инженерных расчетов является трехпроводная модель прохождения электрического тока в двухфазной системе ионит – раствор. В основе ее лежит представление о том, что ток в ионообменной колонке может проходить по трем параллельным цепям: I – через раствор и ионит поочередно, x_{I1} ; II – только через ионит, x_{II1} ; III – только через раствор, x_{III1} (рис. 4.1).

Уравнение, вытекающее из рассмотрения трехпроводной модели, имеет следующий вид:

$$K_m = \frac{aK_d}{e + dK_d} + bK + c. \quad (4.1)$$

Здесь $K_m = \bar{x}/x$; $K_d = \bar{x}_{из}/x$; \bar{x} , $\bar{x}_{из}$, x — удельные электропроводности ионита при заданной концентрации равновесного раствора, ионита в точке изоэлектропроводности и равновесного раствора, соответственно; a , b , c , d , e — эмпирические параметры, связанные между собой соотношениями:

$$a + b + c = 1; \quad e + d = 1. \quad (4.2)$$

Кроме того, можно ввести еще одно уравнение, если представить объемную долю ионита в колонке следующим образом:

$$ae + b = f. \quad (4.3)$$

Недостатком расчета электропроводности гетерогенных систем с помощью уравнений (4.1) — (4.3) является необходимость определения ряда параметров модели.

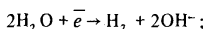
Данные по параметрам a и b приведены в работе [182]: $a \approx 0,25$; $b \approx 0,83f$.

4.2. ИСТОЧНИКИ РЕГЕНЕРИРУЮЩИХ ИОНОВ

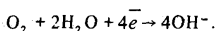
В качестве источников ионов водорода и гидроксила при электрохимической регенерации ионитов могут служить электродные реакции, а также реакции диссоциации воды на границе ионитов различной полярности.

Электродные реакции на катоде могут служить источником ионов OH^- :

- 1) выделение газообразного водорода

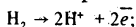


- 2) восстановление газообразного кислорода

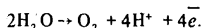


Электродные реакции на аноде служат источником ионов H^+ :

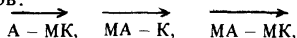
- 1) окисление газообразного водорода



- 2) выделение газообразного кислорода



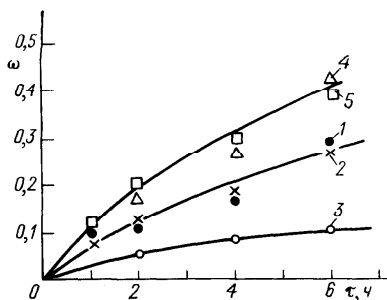
Имеется три типа биполярных границ, которые в определенных условиях могут служить источниками ионов H^+ и OH^- при регенерации однополярных ионитов:



где А и К — зерна анионита и катионита, соответственно; МА и МК — анионитовая и катионитовая мембраны; стрелка над обозначениями показывает направление движения катионов.

Рис. 4.2. Регенерация катионита КУ-2 в зависимости от вида источника регенерирующих ионов H^+ :

1 — биполярная граница; 2 — граница МК — раствор; 3 — граница К — раствор; 4 — анодная реакция + биполярная граница; 5 — анодная реакция + граница МК — раствор; плотность тока $i = 2 \text{ мА/см}^2$; ω — степень регенерации



При прохождении электрического тока в указанном направлении концентрация электролита на биполярной границе может уменьшаться до такой степени, что дальнейшее увеличение плотности тока станет возможным лишь за счет ионов водорода и гидроксила, образующихся при диссоциации воды. При плотностях тока выше предельного значения биполярная граница служит источником ионов H^+ и OH^- . Границы МК — раствор, К — раствор, МА — раствор, А — раствор так же, как и биполярные границы, при плотностях тока выше предельного могут быть использованы в качестве источников регенерирующих ионов. В работе [183] исследовано влияние вида источника регенерирующих ионов на степень электрохимической регенерации (рис. 4.2)

Наибольший эффект при регенерации достигается в том случае, когда регенерация является результатом суммарного действия двух источников регенерирующих ионов: анодной реакции и процессов, происходящих на биполярной границе (рис. 4.2, кривая 4) или анодной реакции и процессов, происходящих на границе мембрана — раствор (рис. 4.2, кривая 5).

Биполярные границы существуют также в смешанном слое ионитов. Электрохимические процессы на этих границах зависят от их расположения в электрическом поле [184]. На границах А — К при прохождении электрического тока раствор обессоливается и при достаточно высоких плотностях тока в процессе переноса начинают принимать участие ионы водорода и гидроксила, что в свою очередь приводит к регенерации ионообменных смол. Таким образом, граница А — К служит источником регенерирующих ионов H^+ и OH^- . На границе А — К происходит выход противоионов из смеси смол в раствор, вследствие этого при прохождении тока увеличивается электропроводность раствора [49].

В качестве источников ионов водорода и гидроксила при электрохимической регенерации ионитов могут быть использованы реакции диссоциации воды на границе раздела катионит — анионит в биполярной мембране, получаемой спрессовыванием друг с другом катионо- и анионообменных пленок [185].

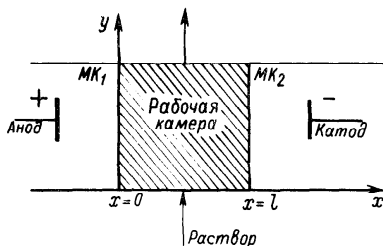
Теория электрохимической регенерации ионитов основана на особенностях электромиграционного переноса ионов в двухфазной системе ионит—раствор. Сложность анализа процессов переноса ионов в двухфазной системе предполагает введение ряда упрощающих допущений, наиболее существенными из которых являются: равномерность распределения ионов по объему колонки и отсутствие тока, протекающего через циркулирующий раствор, который непрерывно подается в регенерационную камеру для снижения электрохимического сопротивления и отвода выделяемого тепла. На этих допущениях основано большинство методов расчета процесса кинетики электрохимической регенерации.

Необходимо отметить особенность конструктивного оформления процесса электрохимической регенерации, связанную с требованием минимальной толщины засыпанного слоя ионита. Данное ограничение вызвано стремлением уменьшить потери энергии при прохождении тока через ионит и сократить путь перемещения ионов при регенерации. В соответствии с этим электрохимическую регенерацию проводят в электродиализаторах с межмембранной засыпкой гранулированного ионита.

Схема электрохимической регенерации на примере регенерации катионита показана на рис. 4.3.

Слой гранулированного катионита заключен вместе с окружающим раствором между двумя ионообменными (в данном случае катионитовыми) мембранами $МК_1$ и $МК_2$, лежащими в плоскостях $x = 0$ и $x = l$. Вытесняемым ионом является ион А, вытесняющим — ион водорода. Ток в рассматриваемой системе течет слева направо. Через мембрану $МК_1$ должны мигрировать только вытесняющие ионы H^+ . Источником этих ионов могут быть электродные реакции, раствор кислоты или анионообменная мембрана, образующая с катионитом биполярную границу. Справа от мембраны $МК_2$ может находиться раствор электролита произвольного состава.

Электрический режим работы электродиализатора может быть определен при заданной временной зависимости либо тока $i(\tau)$, либо напряжения $U(\tau)$. В наиболее общем случае эти функциональные зависимости могут быть представлены в виде $f(U, i) = 0$, где f — любая заданная функция.



При расчете процесса электрохимической регенерации, кроме кинетической кривой $\omega(\tau)$, требуется также определить сопротивление колонки R , напряжение U , плотность тока i , потребляемую мощность W , общее количество затраченной

Рис. 4.3. Схема электрохимической регенерации ионитов



электрической энергии A , выход по току η в зависимости от степени регенерации или количества прошедшего электричества. Вид этих функций зависит от выбранного электрического режима работы электродиализатора.

При решении разнообразных инженерных задач для электрохимической регенерации важным является выбор математического описания кинетики процесса. В связи с этим целесообразно проанализировать и сравнить основные кинетические модели электрохимической регенерации, их описание с учетом различных физико-химических факторов.

Выше представлена схема, отражающая классификацию кинетических моделей электрохимической регенерации и методов расчета в соответствии с распределением ионов по объему и характером электрической проводимости системы ионит-раствор. Анализ моделей, представленных в соответствии с этой классификацией, дается применительно к схеме процесса регенерации, изображенной на рис. 4.3.

Модель I-1 [186]. Предполагается, что состав ионита одинаков по всему объему колонки и током, протекающим по раствору, можно пренебречь, так как раствор является очень разбавленным.

Для плотности тока можно записать выражение вида

$$i/\mathcal{F} = (c_A u_A + c_H u_H) E = c_R (j_A u_A + j_H u_H) E, \quad (4.4)$$

где c_A, c_H — концентрации ионов А и Н; u_A, u_H — подвижности ионов А и Н; c_R — емкость ионита; \mathcal{F} — число Фарадея; E — напряженность электрического поля.

Условие электронейтральности:

$$j_A + j_H = 1. \quad (4.5)$$

Предполагается, что отношение подвижностей ионов не зависит от состава ионита, тогда

$$u_A/u_H = \beta = \text{const}. \quad (4.6)$$

Количество ионов А, проходящих через единичную площадь мембраны при $x = l$ за время $d\tau$, равно

$$dq_A = c_A u_A E d\tau. \quad (4.7)$$

Используя уравнения (4.4), (4.6), (4.7), можно получить:

$$\frac{dq_A}{d\tau} = \frac{j_A \beta}{j_A \beta + j_H} \frac{i}{\mathcal{F}}. \quad (4.8)$$

Уравнение материального баланса для зернистого слоя в случае одномерной задачи записывается в виде

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^l c_A dx = \left. \frac{dq_A}{d\tau} \right|_{x=l} - \left. \frac{dq_A}{d\tau} \right|_{x=0}. \quad (4.9)$$

Так как по условию c_A не зависит от x и $dq_A/d\tau|_{x=0} = 0$, то уравнение (4.9) упрощается:

$$dq_A = -l dc_A. \quad (4.10)$$

Подставляя (4.10) в (4.8) и вводя обозначения: $q = \int_0^\tau \frac{id\tau}{\mathcal{F}}$ — количество электричества, прошедшее за время τ , $Q = q/lc_R$ — безразмерное количество электричества, прошедшее через систему за время τ , а также используя уравнение (4.5) в виде $\omega = 1 - j_A$, после интегрирования получаем уравнение кинетической кривой регенерации:

$$Q = \omega - \frac{1}{\beta} [\ln(1 - \omega) + \omega], \quad (4.11)$$

где ω — степень электрохимической регенерации.

Выражение для удельной электрической проводимости можно представить следующим образом:

$$\kappa(\omega) = \mathcal{F} c_R u_A \left[1 + \frac{1 - \beta}{\beta} \omega \right]. \quad (4.12)$$

Электрическое сопротивление колонки R дается уравнением:

$$R = \frac{1}{S} \int_0^l \frac{dx}{\kappa}, \quad (4.13)$$

где S — площадь поперечного сечения аппарата.

Из уравнений (4.12) и (4.13) получим:

$$R = \frac{l}{\kappa(\omega)S} = \frac{l}{S \mathcal{F}_{c_R} u_A \psi(\omega)} = \frac{R_0}{\psi(\omega)}, \quad (4.14)$$

где $\psi(\omega) = 1 + \frac{1-\beta}{\beta} \omega$; R_0 — сопротивление колонки в форме иона А.

Связь между напряжением и плотностью тока можно определить из закона Ома:

$$U = RI = RSi. \quad (4.15)$$

Из уравнений (4.14) и (4.15) получим выражение для плотности тока:

$$i = U \kappa(\omega) / l. \quad (4.16)$$

Конкретный вид зависимости плотности тока i и напряжения от степени регенерации можно найти, используя соотношение, определяющее электрический режим работы электродиализатора.

Мощность, отнесенная к единице площади:

$$W/S = iU. \quad (4.17)$$

Количество использованной электроэнергии, отнесенной к единице площади:

$$\frac{A}{S} = \int_0^{\tau} \frac{W}{S} d\tau = \int_0^{\omega} \frac{W}{S} \frac{d\tau}{d\omega} d\omega, \quad (4.18)$$

где $d\tau/d\omega$ определяется с помощью уравнения кинетики (4.11) и имеет вид

$$\frac{d\tau}{d\omega} = \frac{l \mathcal{F}_{c_R}}{i(\omega)} \frac{dQ}{d\omega}. \quad (4.19)$$

Работа, затраченная на каждый извлеченный мг-экв ионов А, равна:

$$\sigma = \frac{A}{S q_A} = \frac{A}{S l c_R \omega}. \quad (4.20)$$

Здесь $q_A = \int_0^{\tau} c_A(l, \tau) u_A E d\tau = l c_R \omega$.

С помощью уравнений (4.16)–(4.20) можно найти все основные величины, описывающие процесс электрохимической регенерации.

В работе [186] получены эти величины для некоторых режимов:

1) $i = \text{const}$:

$$U = \frac{li}{\mathcal{F}_{c_R} u_A \psi(\omega)}; \quad \frac{W}{S} = \frac{i^2 l}{\mathcal{F}_{c_R} u_A \psi(\omega)}; \quad \tau = \frac{\mathcal{F}_{c_R} l}{i} Q(\omega); \quad (4.21)$$

$$\frac{A}{S} = \frac{i l^2}{u_A} \ln \frac{1}{1-\omega}; \quad \sigma = \frac{i l}{u_A c_R \omega} \ln \frac{1}{1-\omega};$$

2) $U = \text{const}$:

$$i = \frac{U}{l} \mathcal{F} c_R u_A \psi(\omega); \quad \frac{W}{S} = \frac{U^2 \mathcal{F}}{l} c_R u_A \psi(\omega);$$

$$\tau = \frac{l^2}{U u_A} \ln \frac{1}{1-\omega}; \quad \frac{A}{S} = l c_R U \mathcal{F} Q(\omega); \quad \sigma = \frac{U \mathcal{F}}{\omega} Q(\omega); \quad (4.22)$$

3) $W = \text{const}$:

$$i = \sqrt{\frac{W \mathcal{F}}{S} \frac{c_R u_A}{l}} \psi(\omega); \quad U = \sqrt{\frac{W}{S \mathcal{F}} \frac{l}{c_R u_A \psi(\omega)}};$$

$$\tau = \sqrt{\frac{\mathcal{F} S c_R l^3}{W u_A}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\beta}} [\sqrt{\psi(\omega)} - 1] + \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{1 - \sqrt{\beta} (1 + \sqrt{\beta \psi(\omega)})}{1 + \sqrt{\beta} (1 + \sqrt{\beta \psi(\omega)})} \right] \right\}; \quad (4.23)$$

$$\frac{A}{S} = \frac{W}{S} \tau; \quad \sigma = \frac{W}{S} \frac{\tau}{l c_R \omega}.$$

В работе [187] рассматривался процесс электрохимической регенерации бифункционального катионита КУ-1 при условии, что подвижность сорбированных ионов намного больше подвижности ионов водорода в фенольных группах смолы. В начальный период процесса, когда ионы водорода, проникающие в ионит, замещают ионы А, находящиеся только около фенольных групп, процесс регенерации описывается уравнением:

$$\eta Q = \omega \quad (4.24)$$

Здесь η — коэффициент, учитывающий долю тока, переносимого противоионами со стороны мембраны ($\eta \approx 0,71 \div 0,85$).

Когда все ионы А, находящиеся около фенольных групп, окажутся замещенными, начинается вытеснение ионов А у сульфогрупп. При этом процесс регенерации описывается уравнением (4.11). Электрохимическая регенерация гетероионных форм ионитов рассмотрена в работе [188].

В работе [189] получено уравнение, описывающее кинетику регенерации для потенциостатических условий:

$$\omega = 1 - e^{-K\tau}, \quad (4.25)$$

где $K = u_A U / l^2$.

Уравнение (4.25) является частным случаем уравнения (4.11). При этом все основные характеристики процесса регенерации (напряжение, потребляемая мощность, время регенерации, количество затрачен-

ной электрической энергии, затраченная работа) при потенциостатическом режиме соответствуют уравнениям (4.22).

Модель I-2 [182, 190]. Рассматривается процесс электрохимической регенерации ионита, находящегося в форме ионов А и В. Через мембрану при $x=0$ (рис. 4.3) подаются только замещающие ионы В. Предполагается, что состав ионита во всех точках рабочей камеры одинаков и раствор находится в равновесии с ионитом. Для расчета электропроводности слоя смолы используется трехпроводная модель — уравнения (4.1) — (4.3). Перенос ионов в каналах a и b трехпроводной модели (рис. 4.3) происходит так же, как и в ионите, а в канале c — как в растворе.

Скорость изменения содержания ионов в слое определяется величиной $(d\bar{q}_A + dq_A)/d\tau$, причем количество замещаемых ионов А в ионите

$$d\bar{q}_A = - \frac{\bar{q}_A \bar{u}_A}{\bar{q}_A \bar{u}_A + \bar{q}_B \bar{u}_B} \frac{i_{ab}}{\mathcal{F}} d\tau + dq_A^0, \quad (4.26)$$

а количество замещенных ионов А в растворе

$$dq_A = - \frac{q_A u_A}{q_A u_A + q_B u_B} \frac{i_c}{\mathcal{F}} d\tau - dq_A^0. \quad (4.27)$$

Первый член в уравнениях (4.26), (4.27) определяет перенос, вызванный миграцией в электрическом поле, второй (dq_A^0) — обменом между ионитом и раствором.

Токи, протекающие через каналы a , b и c определяются соотношениями

$$i_c = (i_0 c) / K_m; \quad (4.28)$$

$$i_{ab} = i_0 \left(1 - \frac{c}{K_m} \right); \quad (4.29)$$

общий ток

$$i_0 = i_{ab} + i_c = (U \mathcal{K} K_m) / l. \quad (4.30)$$

Удельные электропроводности раствора и ионита подчиняются правилу аддитивности:

$$\kappa = \kappa_B [1 - (1 - \beta) \bar{j}]; \quad (4.31)$$

$$\bar{\kappa} = \bar{\kappa}_B [1 - (1 - \beta) j]; \quad (4.32)$$

$$\beta = \kappa_A / \kappa_B; \quad \beta = \bar{\kappa}_A / \bar{\kappa}_B. \quad (4.33)$$

Здесь \bar{j} и j — доли иона А в ионите и растворе:

$$\bar{j} = \bar{q}_A / q_0; \quad j = q_A / q_0.$$

Связь между величинами \bar{j} и j вытекает из условия равновесия:

$$K = \frac{\bar{j}(1-j)}{j(1-\bar{j})}. \quad (4.34)$$

Из уравнений (4.26)–(4.30) получим:

$$\frac{d(\bar{q}_A + q_A)}{d\tau} = -\frac{U}{l\mathcal{F}} \kappa K_m \left[\frac{j\bar{\beta}(1-c/K_m)}{1-\bar{j}(1-\bar{\beta})} + \frac{j\beta c/K_m}{1-j(1-\beta)} \right]. \quad (4.35)$$

Величина K_m и входящие в нее параметры определяются уравнениями трехпроводной модели (4.1)–(4.3).

При степени регенерации ионита

$$\omega = 1 - \bar{j} \quad (4.36)$$

и общем количестве замещаемых ионов А

$$\bar{q}_A + q_A = \bar{q}_0 \bar{j} + q_0 j \quad (4.37)$$

уравнения (4.1)–(4.3), (4.31)–(4.37) образуют замкнутую систему, решение которой на ЭВМ не представляет сложности. В результате решения этих уравнений можно получить кинетическую кривую и определить все параметры, характеризующие режим регенерации. В работе [190] дан пример расчета с использованием этих уравнений.

Модель II–1 [191]. Рассматривается процесс электрохимической регенерации, когда замещаемый ион А и замещающий ион В образуют фронт движения.

Отношение скоростей движения ионов в любой точке рассматриваемой системы принято постоянным:

$$\vec{V}_A / \vec{V}_B = \beta = \text{const.} \quad (4.38)$$

Наличие фронтального движения возможно лишь тогда, когда $\beta \leq 1$, т. е. когда впереди быстрых ионов есть медленные ионы.

Для плотности электрического тока можно записывать уравнение в следующем виде:

$$\vec{i} / \mathcal{F} = c_R (j_A \vec{V}_A + j_B \vec{V}_B). \quad (4.39)$$

Здесь \vec{V}_A , \vec{V}_B – скорости движения ионов А и В.

Условие электронейтральности (уравнение (4.5)): $j_A + j_B = 1$.

Уравнение материального баланса для иона А:

$$\partial j_A / \partial \tau = -\text{div} (j_A \vec{V}_A). \quad (4.40)$$

Уравнение сохранения электрического заряда:

$$\text{div} \vec{i} = 0 \quad (4.41)$$

Совместное решение уравнений (4.38)–(4.41) в одномерном случае приводит к уравнению, описывающему распределение концентрации ионов А при электрохимической регенерации:

$$\frac{\partial j_A}{\partial \tau} = -\frac{l}{\mathcal{F} c_R} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\beta j_A}{1 - (1 - \beta) j_A} \right]. \quad (4.42)$$

Начальные условия имеют следующий вид.

$$j_A(x, 0) = \begin{cases} 1, & x > 0; \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (4.43)$$

Решение системы уравнений (4.42), (4.43) получено в работе [191]:

$$j_A(x, q) = \begin{cases} 1, & q \leq \beta q_0; \\ \frac{1 - \sqrt{\beta q/q_0}}{1 - \beta}, & \beta q_0 \leq q \leq q_0/\beta; \\ 0, & q_0/\beta \leq q, \end{cases} \quad (4.44)$$

где $q_0 = x c_R$, $q = \int_0^\tau \frac{i d\tau}{\mathcal{F}}$.

Зависимость степени регенерации ω от безразмерного количества электричества $Q = q/q_0$, прошедшего через слой ионита, имеет следующий вид:

$$\omega = \begin{cases} Q, & Q \leq \beta; \\ \frac{2\sqrt{\beta Q} - \beta(1+Q)}{1-\beta}, & \beta \leq Q \leq 1/\beta; \\ 1, & 1/\beta \leq Q. \end{cases} \quad (4.45)$$

Для потенциостатического режима $U = \text{const}$ при слое ионита толщиной l получены следующие полезные для практики выражения, характеризующие процесс электрохимической регенерации:

$$\frac{R}{R_0} = \begin{cases} \frac{1-\beta^3}{3\beta} \frac{q}{l c_R}, & \frac{q}{l c_R} \leq \beta; \\ \frac{\beta^2 q}{l c_R} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{l c_R}{\beta q}} \left[1 - \left(\frac{\beta q}{l c_R} \right)^{3/2} \right], & \beta \leq \frac{q}{l c_R} \leq \frac{1}{\beta}; \\ \beta, & \frac{1}{\beta} \leq \frac{q}{l c_R}, \end{cases} \quad (4.46)$$

где $R_0 = l / (\mathcal{F} u_A c_R)$ – сопротивление слоя толщиной l в начальный момент времени.

Для мощности и количества использованной электроэнергии справедливы уравнения вида

$$W/S - U^2 / (RS); \quad (4.47)$$

$$A/S = \mathcal{F} U q. \quad (4.48)$$

Зависимость времени регенерации τ от прошедшего количества электричества q :

$$\tau = \frac{l^2}{u_A U} \begin{cases} \frac{q}{l c_R} \left(1 - \frac{1-\beta^3}{6\beta} \frac{q}{l c_R} \right), & \frac{q}{l c_R} \leq \beta; \\ \tau_1 + \frac{\beta^4}{6} \left[\left(\frac{q}{\beta c_R l} \right)^2 - 1 \right] + \frac{4\beta}{3} \left(\sqrt{\frac{q}{\beta c_R l}} - 1 \right), & \beta \leq \frac{q}{l c_R} \leq \frac{1}{\beta}; \\ \tau_2 + \left(\frac{q\beta}{l c_R} - 1 \right), & \frac{1}{\beta} \leq \frac{q}{l c_R}. \end{cases} \quad (4.49)$$

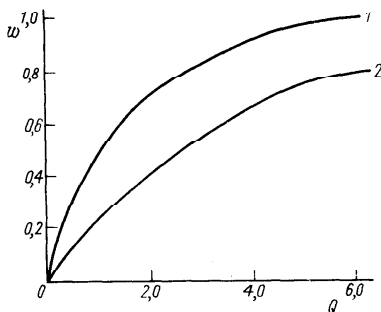


Рис. 4.4. Расчетные кривые регенерации:
1 – по уравнению (4.45); 2 – по уравнению (4.11)

Здесь

$$\tau_1 - \tau \Big|_{\frac{q}{l c_R} = \beta} = - \frac{l^2}{u_A U} \frac{\beta}{6} (5 + \beta^3); \quad \tau_2 - \tau \Big|_{\frac{q}{l c_R} = \frac{1}{\beta}} = \frac{l^2}{u_A U} \frac{1}{2} (3 - \beta).$$

На рис. 4.4 представлены кинетические кривые для случая, когда ионы образуют фронт движения (кривая 1) и когда ионы равномерно распределены по всему объему (кривая 2).

Из сопоставления этих результатов следует, что скорость электрохимической регенерации ионитов должна быть больше в том случае, когда ионный обмен между различными точками рабочей камеры отсутствует. С увеличением скорости потока охлаждающего раствора, ускоряющего ионный обмен между различными точками системы, скорость регенерации ионита уменьшается.

4.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ОДНОПОЛЯРНЫХ ИОНИТОВ

4.4.1. Электрохимическая регенерация катионитов

В работе [192] исследована регенерация катионита КУ-1 в Na- и Ca-формах. Степень и скорость регенерации оказались больше для Na формы катионита. Ионы Ca^{2+} имеют большое сродство к функциональным группам смолы, и регенерировать катионит в Ca-форме достаточно трудно (рис. 4.5).

Степень регенерации зависит также от плотности тока и возрастает с ее увеличением (рис. 4.6).

Как и для катионита КУ-1, так и в случае катионитов КУ-2 [193], КБ-4, КБ-4П-2 [194] наблюдается общая закономерность: Na-форма ионитов регенерируется лучше, чем Ca-форма, и при 10^{-3} н. растворах кислоты, заполняющих рабочую камеру, процесс идет значительно эффективнее, чем в дистиллированной воде.

При увеличении температуры на 10 К степень регенерации КУ-2 увеличивается на 5 % [193], что объясняется ускорением диффузионных процессов с возрастанием температуры.

Исследования, проведенные по определению лимитирующей стадии процесса электрохимической регенерации катионита КУ-2 при различном содержании дивинилбензола, показали, что внешняя диффузия определяет кинетику процесса регенерации на катионите в Na- и Ca-формах [195].

На скорость регенерации оказывает влияние не только форма, в которой находится смола, но и содержание сшивающего агента. С уменьшением содержания дивинилбензола скорость и степень регенерации увеличиваются [196]. Расчетные и экспериментальные данные по электрохимической регенерации катионита КУ-2 в Na-форме приведены на рис. 4.7.

На кинетику регенерации влияет также диаметр зерна катионита: степень регенерации возрастает при уменьшении размера частиц смолы.

Кроме того, эффективность процесса электрохимической регенерации зависит от целого ряда факторов: разности потенциалов между электродами, толщины слоя ионита, концентрации кислоты в анодной камере и т. д. В работе [197] было изучено влияние перечисленных факторов на электрохимическую регенерацию катионита КУ-2 в трехкамерном электродиализаторе с катионитовыми мембранами МК-40. Как показали исследования наибольшее влияние на процесс регенерации оказывают концентрация ионов H^+ в анодной камере и напряжение между электродами. Повышение концентрации и напряжения увеличивает степень регенерации. Степень регенерации также повышается при уменьшении щелочности в катодной камере и толщины слоя катионита.

О нецелесообразности устройства широких рабочих камер с ионитом в аппаратах для электрохимической регенерации ионообменных смол отмечалось в работе [183], в которой исследовалась степень регенерации катионита КУ-2 (табл. 4.1).

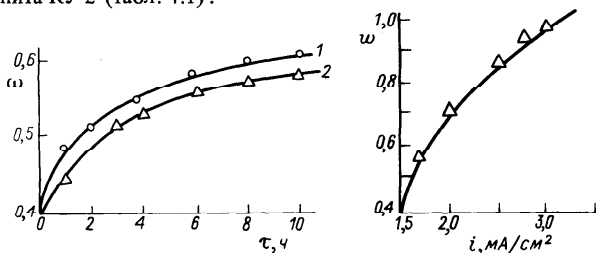


Рис. 4.5. Зависимость степени регенерации от времени:

1 — КУ-1 в Na-форме; 2 — КУ-1 в Ca-форме; $U = 20$ В, $c_0 = 10^{-3}$ н. раствор кислоты (H_2SO_4 ; HCl)

Рис. 4.6. Зависимость степени регенерации КУ-1 в Na-форме от плотности тока (напряжение на электродах $U = 20$ В, $c_0 = 10^{-3}$ н. H_2SO_4)

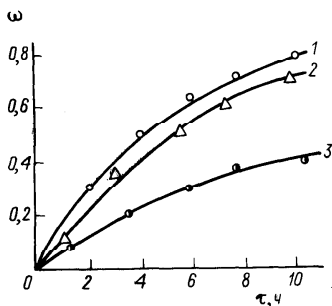


Рис. 4.7. Расчетные и экспериментальные данные по электрохимической регенерации КУ-2 в Na-форме:

расчетные кривые по уравнению (4.25) при K : 1 – 0,15; 2 – 0,10; 3 – 0,05; экспериментальные данные при содержании дивинилбензола (в %): 1 – 4; 2 – 8; 3 – 20

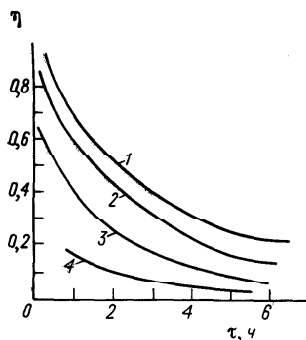


Рис. 4.8. Зависимость выхода по току от времени при регенерации КУ-2:

плотность тока i (в mA/cm^2): 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 15,0

Эффективность использования электроэнергии в процессе электрохимической регенерации определяется величиной выхода по току η . С ростом плотности тока выход по току резко уменьшается в ходе процесса регенерации (рис. 4.8). Так как ионы H^+ обладают более высокой подвижностью по сравнению с ионами Na^+ , то при увеличении степени регенерации доля тока, переносимого ионами H^+ , возрастает и величина выхода по току уменьшается.

Увеличение концентрации кислоты в анодном пространстве камеры также приводит к уменьшению значения η (рис. 4.9).

Зависимость степени регенерации от плотности тока носит сложный характер. Увеличение плотности тока приводит к возрастанию потока

Таблица 4.1. Зависимость степени регенерации КУ-2 от толщины слоя и концентрации H_2SO_4 в анодной камере ($U = 35 \text{ В}$, $c_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ М}$, $\tau = 60 \text{ мин}$)

Толщина слоя ионита, см	Степень регенерации при концентрации H_2SO_4 (в М)				
	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05
1,0	0,32	0,44	0,61	0,74	0,88
1,5	0,28	0,37	0,54	0,68	0,84
2,0	0,22	0,32	0,49	0,63	0,80

ионов H^+ из анодной камеры в камеру, заполненную ионообменной смолой. Из рис. 4.10 следует, что степень регенерации ионита и скорость процесса повышаются с ростом плотности только в области небольших ее значений, когда $i < 10 \text{ мА/см}^2$. При более высоких значениях i степень регенерации и скорость процесса уменьшаются. При этих же значениях плотности тока резко уменьшается выход по току (см. рис. 4.8). Это свидетельствует о том, что ток переносится в основном ионами H^+ , проходящими с большой скоростью через рабочую камеру, практически транзитом, не вступая во взаимодействие с ионитом. Максимальная скорость регенерации соответствует $i = 8 \div 10 \text{ мА/см}^2$ [197]. Экономически нецелесообразно осуществлять электрохимическую регенерацию до высоких значений $\omega > 0,7 \div 0,8$, так как выход по току резко уменьшается.

На процесс электрохимической регенерации ионитов оказывают влияние добавки коллоидных частиц в раствор, циркулирующий через регенерационную камеру. Даже при незначительных добавках при одном и том же количестве прошедшего электричества степень регенерации КУ-2 повышается в 1,8 раза, а в случае анионита АВ-17 — в 1,3 раза [198]. Это объясняется тем, что коллоидные частицы окружают зерна ионита, как бы блокируя их поверхность, создаются условия фронтального перемещения ионов, что повышает степень регенерации ионитов. С другой стороны, уменьшается омическое сопротивление системы вследствие увеличения электропроводности окружающего раствора и тем самым уменьшаются энергетические затраты (рис. 4.11).

В условиях электрохимической регенерации на поверхности мембран и ионообменных смол возможно образование осадка гидроксида металла вследствие поляризации системы ионит—раствор токами

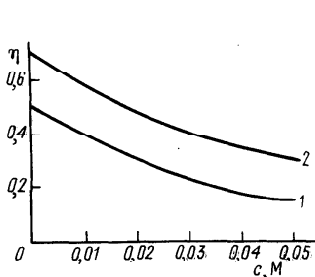


Рис. 4.9. Зависимость выхода по току от концентрации H_2SO_4 в анодной камере: толщина слоя катионита l (в см): 1 — 1; 2 — 2; $U = 35 \text{ В}$, $\tau = 60 \text{ мин}$, $c_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ н. NaOH}$

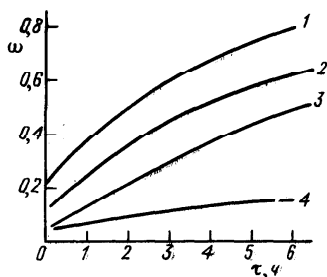


Рис. 4.10. Зависимость степени регенерации катионита от времени: плотность тока i (в мА/см^2): 1 — 10,0; 2 — 5,0; 3 — 2,5; 4 — 15,0

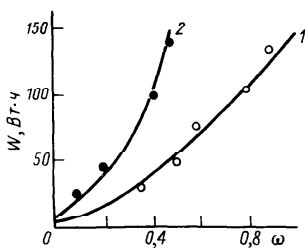


Рис. 4.11. Зависимость энергетических затрат от степени регенерации:

1 – раствор содержит коллоидные частицы;
2 – раствор не содержит коллоидные частицы

достаточно большой плотности [199]. Эффекты выделения осадков на ионитах наблюдаются при регенерации катионитов КУ-2 и КБ-4 в Ni и Co-формах в дистиллированной воде и при концентрациях 0,003 н. H_2SO_4 . Значительное понижение величины pH раствора препятствует образованию гидроксидов, однако при этом падает выход по току.

Что касается регенерации катионитов, находящихся в формах переходных и тяжелых металлов, то, как правило, в этих случаях потребляется значительно больше электроэнергии, чем при регенерации ионов в формах щелочных и щелочноземельных металлов.

4.4.2. Электрохимическая регенерация анионитов

Исследования регенерации анионитов АВ-17, АН-9 позволяют сформулировать ряд общих положений, справедливых вне зависимости от типа регенерируемого ионита [200, 201]. Степень регенерации растет линейно по мере повышения напряжения. Эта закономерность не зависит от солевой формы анионита. Последняя оказывает только существенное влияние на скорость и степень регенерации. При одной и той же концентрации раствора скорость и степень регенерации анионита в Cl-форме выше, чем в SO_4 -форме (рис. 4.12) [202].

В работе [203] исследована регенерация смешанной хлорсульфат-формы анионита АВ-17. Влияние соотношения форм Cl^-/SO_4^{2-} на степень регенерации объясняется как более прочной связью многовалентных ионов с фиксированными группами, так и размером ионов, определяющих солевую форму ионита. При плотности тока 15 mA/cm^2 за 5 ч степень регенерации анионита при соотношении форм $Cl^-/SO_4^{2-} = 1 : 1$ составляла для Cl-формы 32,5 %, для SO_4 -формы смолы — 30 %. Изменение соотношения форм $Cl^-/SO_4^{2-} = 3 : 1$ существенно не повлияло на степень регенерации и составило для Cl-формы 34 %, а для SO_4 -формы — 31 %.

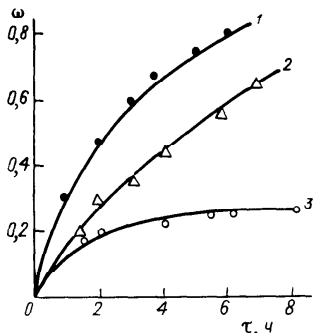


Рис. 4.12. Кинетические кривые регенерации анионита АВ-17:

1 – Cl-форма; 2 – SO_4 -форма; 3 – CO_3 -форма

С повышением напряжения выход по току падает, что связано с увеличением доли тока, которая не оказывает влияния на процесс регенерации [200].

Выход по току при регенерации с использованием дистиллированной воды несколько выше, чем в случае разбавленного раствора щелочи (10^{-3} н). Однако использование 10^{-3} н. раствора щелочи при повышенных температурах повышает скорость и степень регенерации анионитов. При этом надо учитывать форму регенерируемой смолы. Так, влияние температуры сказывается в большей степени при регенерации Cl-формы смолы и при использовании 10^{-3} н. раствора щелочи, чем соответственно SO_4 -формы без подщелачивания раствора.

4.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ СМЕШАННОГО СЛОЯ ИОНИТОВ

Смешанный слой смолы в отличие от однополярных ионитов обеспечивает практически полное проведение реакций ионного обмена, что объясняется образованием малодиссоциированных соедипний (например, образование воды, если катионит применялся в H-форме, а анионит в OH-форме). Однако возможности широкого использования смешанного слоя на практике в значительной мере ограничены необходимостью разделения ионитов для регенерации.

Разработка методов регенерации смешанного слоя ионитов без предварительного разделения на компоненты актуальна. Электрохимическая регенерация — один из методов регенерации смешанного слоя, не требующих предварительного разделения катионита и анионита. Такая регенерация практически безреагентна, и скорость ее, определяемая электромиграцией, выше скорости собственно ионного обмена, определяемой диффузией.

4.5.1. Схемы регенерации смешанного слоя ионитов

Существуют два способа электрохимической регенерации смешанного слоя, осуществляемых либо по схеме обессоливания, либо — по схеме концентрирования (рис. 4.13).

В обоих случаях источником регенерирующих ионов являются процессы поляризации на биполярных границах ионитов. При регенерации по схеме обессоливания (рис. 4.13, а) примесные ионы удаляются через мембраны в электродные камеры. При регенерации по схеме концентрирования на границах $\bar{A} - \bar{K}$ происходит выход противоионов из смеси ионитов в раствор и вымывание их из пограничных слоев потоком воды [204].

В работах [204, 205] были выполнены исследования по сравнению эффективности используемых схем электрохимической регенерации смешанного слоя ионитов. Наиболее целесообразно использование электрохимической регенерации по схеме обессоливания.

Из рис. 4.14 следует, что при одних и тех же значениях плотности тока результаты, полученные по схеме обессоливания, выше во всем интервале значений i . Например, при $i = 30 \text{ мА/см}^2$ степень регенерации

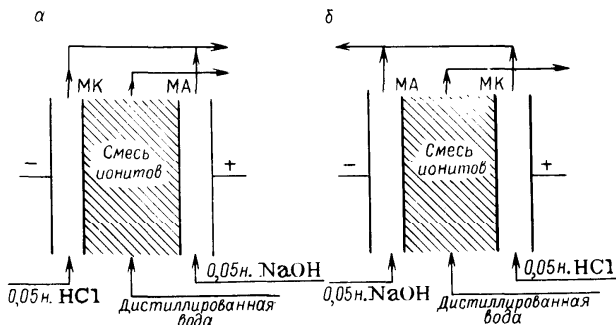


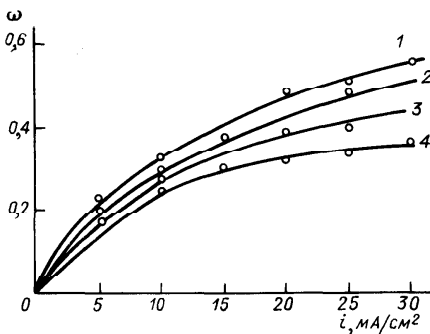
Рис. 4.13. Схемы электрохимической регенерации смешанного слоя:

а — схема обессоливания; б — схема концентрирования; МК — катионитовая мембрана; МА — анионитовая мембрана

катионита составляет 55 %, в то время как при регенерации по схеме концентрирования — 43 %.

Исследования показали, что условия регенерации ионов неодинаковы по высоте рабочей камеры (рис. 4.15). Наиболее высокую степень регенерации имеют нижние слои катионита и анионита, а самую низкую — верхние. В средних слоях степень регенерации меняется незначительно.

Продолжая рассматривать преимущества электрохимической регенерации по схеме обессоливания, необходимо отметить высокие выходы по току и отсутствие необходимости в применении химических реактивов в упомянутой схеме. Так, выход по току, который характеризует использование электрической энергии, в случае схемы обессоливания при $i = 20 \text{ мА/см}^2$ для кальция составляет 64 %, для хлора — 44 %, а в случае схемы концентрирования соответственные величины будут равны 51 и 35 % [205]. Работа по схеме концентрирования невозможна



без непрерывного расходования кислот и щелочей, вводимых в электродные секции.

В целях уменьшения затрат электрической энергии и экономии дистиллированной воды регенерацию сме-

Рис. 4.14. Зависимость степени регенерации от плотности тока: время регенерации $\tau = 3 \text{ ч}$:

1, 2 — схема обессоливания; 3, 4 — схема концентрирования; 1, 3 — катионит; 2, 4 — анионит

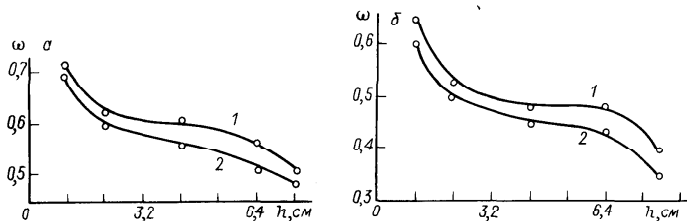


Рис. 4.15. Изменение степени регенерации анионита (а) и катионита (б) при смешанной загрузке по высоте рабочей камеры h :

1 — схема обессоливания; 2 — схема концентрирования; толщина слоя смолы $l = 2$ см, $i = 20$ мА/см², $\tau = 3$ ч

шанного слоя рекомендуется проводить при возможно меньшей высоте слоя ионитов [206].

Исследования (рис. 4.16) показали, что степень регенерации смеси ионитов по высоте камеры концентрирования в течение времени выравнивается. Распределение величины тока по высоте рабочей камеры в начале процесса имеет небольшое различие, которое со временем увеличивается.

4.5.2. Влияние различных факторов на процесс электрохимической регенерации смешанного слоя ионитов

На процесс электрохимической регенерации ионитов смешанного слоя влияют: солевой состав ионообменных смол, физико-химические свойства мембран рабочей камеры, присутствие высокодисперсных частиц.

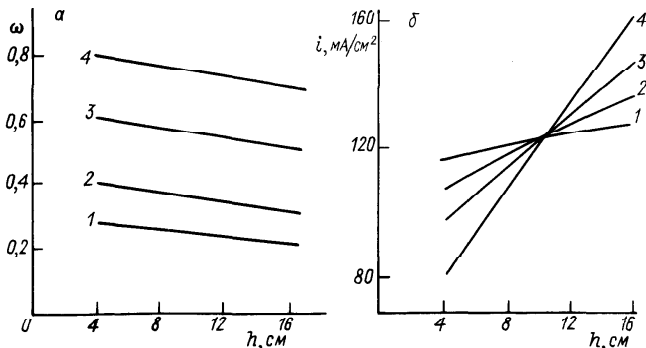


Рис. 4.16. Изменение степени регенерации смеси ионитов КУ-2 и АВ-17 (а) и силы тока (б) по высоте рабочей камеры:

время регенерации τ (в ч): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; толщина слоя смолы $l = 1,5$ см

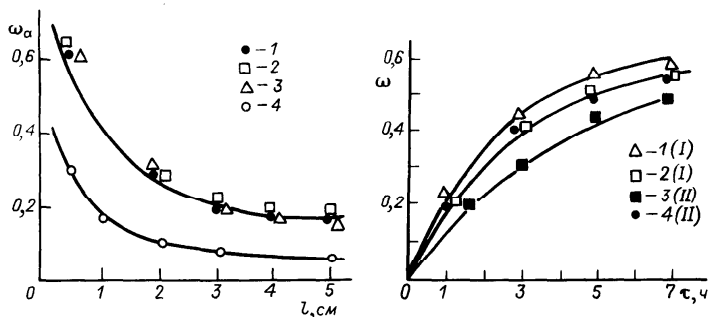


Рис. 4.17. Зависимость степени регенерации анионита ω_a от расстояния l до катионитовой мембраны:

исходное соотношение ионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ в катионите: 1 – 4:1; 2 – 1:4; 3 – 1:1; 4 – 4:1; исходное соотношение ионов $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ в анионите: 4 – 3,5/1; 1–3 – анионит в Cl-форме

Рис. 4.18. Зависимость степени регенерации смешанного слоя от времени

1 (I) – КУ-2 в Na-форме, 2 (I) – АД-17 в Cl-форме, 3 (II) – КУ-2 в Ca-форме, 4 (II) – АВ-17 в Cl-форме; (I), (II) – соответствующие смешанные слои ионитов; плотность тока $i = 20 \text{ mA/cm}^2$

Основной областью применения смешанного слоя ионитов является глубокое обессоливание воды. Очищаемая вода содержит различные ионы, поэтому возникает необходимость регенерации ионитов, находящихся в гетероионных формах [207].

Из данных, приведенных на рис. 4.17 следует, что изменения ионного состава катионита практически не влияет на регенерацию анионита. Однако регенерация анионита существенно зависит от состава его солевой

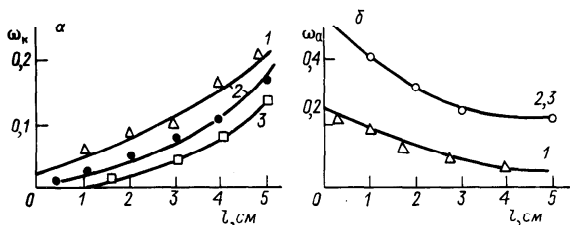


Рис. 4.19. Зависимость степени регенерации катионита ω_k (а) и анионита ω_a (б) от расстояния l до катионитовой мембраны:

исходное соотношение ионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ в катионите: 1 – 4:1; 2 – 1:1; 3 – 1:4; исходное соотношение ионов $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ в анионите: 1 – 3,5/1; 2,3 – анионит в Cl-форме

формы. Замена хлоридной формы на сульфатную при постоянном составе формы катионита приводит к снижению степени регенерации анионита. Аналогичные результаты получаются и для катионита. Так, катионит в Na-форме регенерируется значительно быстрее, чем в Ca-форме (рис. 4.18).

При регенерации смешанных форм ионообменных материалов наблюдается увеличение регенерации ионитов в форме малоподвижных ионов при одновременном уменьшении степени регенерации ионитов в форме с высокоподвижными ионами (рис. 4.19).

В работе [208] была исследована электрохимическая регенерация смешанного слоя ионитов в камере обессоливания электродиализатора, содержащего следующие пары ионообменных мембран: 1) МК-40, МА-40; 2) МК-40, МА-41; 3) МК-40, МПФА-3; 4) МПФ-26-К1-3, МА-40; 5) МПФ-26-К1-5, МА-40. Типы функциональных групп у исследованных мембран:

Мембрана	Тип фиксированных групп
МК-40	Сильнокислотные
МПФ-26-К1-3	Слабокислотные
МПФ-26-К1-5	"
МА-41	Высокоосновные
МПФА-3	"
МА-40	Среднеосновные

Результаты исследования показаны на рис. 4.20, из которого следует, что замена среднеосновной мембраны МА-40 на высокоосновные мембраны МПФА-3 и МА-41 (рис. 4.20, а, кривые 1–3) приводит к повышению степени регенерации катионита в прианодных слоях. Это обусловлено сокращением потока коионов из анодной камеры. Использование слабокислотных мембран МПФ-26-К1 вместо сильнокислотной МК-40 изменяет характер распределения степени регенерации катионита по длине рабочей камеры: в прикатодных слоях степень регенерации катионита увеличивается, а в средней части ячейки уменьшается. Это объясняется увеличением диффузионного потока кислоты из катодной камеры и изменением режима работы биполярных границ МК — А (рис. 4.20, а, кривые 4 и 5). В системе, содержащей слабокислотные мембраны, которые в Н-форме являются плохими проводниками тока, происходит перераспределение последнего между границами МК — А и МК — К, что понижает степень регенерации анионита и повышает степень регенерации катионита. В случае высокоосновных анионообменных мембран степень регенерации анионита по длине рабочей камеры изменяется практически линейно (рис. 4.20, б, кривые 1–3). При использовании слабокислотных мембран регенерация анионита почти не наблюдается (рис. 4.20, б, кривые 4 и 5). Эти мембраны не могут обеспечивать работу границ МК — А в режиме генерации ионов водорода и гидроксила.

На регенерацию смешанного слоя ионитов оказывает влияние присутствие высокодисперсных частиц. Обработка смешанного слоя катионита КУ-2 и анионита АВ-17, находящихся в Са- и Cl-формах, соответст-

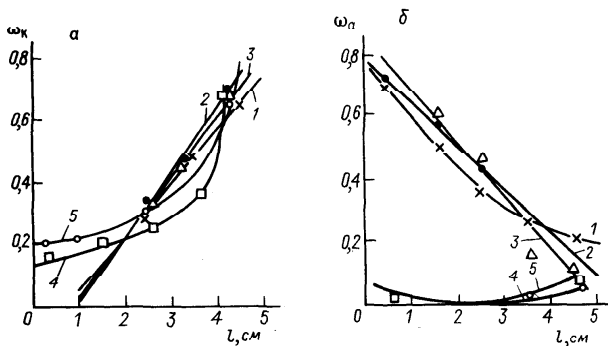


Рис. 4.20. Зависимость степени регенерации катионита (а) и анионита (б) от типа мембраны при различном расстоянии до катионитовой мембраны:

1 – МК-40, МА-40; 2 – МК-40, МА-41; 3 – МК-40, МПФА-3; 4 – МПФ-26-К1-3, МА-40; 5 – МПФ-26-К1-5, МА-40; плотность тока $i = 30 \text{ мА/см}^2$, $\tau = 6 \text{ ч}$

венно, суспензией монтмориллонита вызывает при его электрохимической регенерации по схеме концентрирования повышение среднего падения напряжения в системе. Степень регенерации катионита уменьшается приблизительно на 40 %, а степень регенерации анионита практически не изменяется [209]. Естественно, что при этом повышаются энергозатраты на регенерацию, особенно для катионита.

4.6. ВОЗДЕЙСТВИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ИОННЫЙ ОБМЕН

Разработка методов интенсификации процессов ионного обмена связана с исследованиями различных физических воздействий на систему ионит – раствор. К внешним факторам, которые могли бы принципиально оказывать влияние на кинетику процесса, на равновесие в системе можно отнести воздействие внешнего электрического поля (ВЭП), ультразвука, магнитного поля и т. д.

В работах [210, 211] исследовано влияние ультразвука с частотой 20–22 кГц на ионный обмен при сорбции таллия. При этом было установлено, что вследствие быстрого разрушения смол и незначительности получаемого эффекта применение ультразвука данной частоты нерационально.

Более значимые результаты получены при воздействии на систему ионит – раствор ВЭП.

В работе [212] исследовалась возможность смещения положения равновесия в системе КУ-2 в смешанном растворе перхлоратов натрия и кальция под воздействием ВЭП. В связи с разработкой безреагентной регенерации подобные исследования по смещению положения ионо-

обменного равновесия под воздействием внешнего электрического поля представляют особый интерес.

Наложение ВЭП на систему ионит — двухкомпонентный раствор вызывает перераспределение ионов между раствором и ионитом вследствие взаимодействия диффузионного и электромиграционного потока ионов. Влияние плотности тока i на изменение состава ионита и раствора показано на (рис. 4.21).

С увеличением плотности тока выпуклость кривых уменьшается, что свидетельствует о потере избирательности ионита по отношению к ионам кальция, к которым в обычных условиях термодинамического равновесия катионит проявляет повышенное сродство.

Для приближенного определения ионного состава ионита в случае бесконечно большого тока можно использовать уравнение

$$\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = \frac{\bar{D}_2 D_1}{\bar{D}_1 D_2} \frac{c_{01}}{c_{02}}. \quad (4.50)$$

В отличие от уравнения равновесия (2.1) ионный состав зависит от коэффициентов самодиффузии ионов в ионите (\bar{D}_1, \bar{D}_2) и растворе (D_1, D_2) при наложении ВЭП.

В работе [213] на основании пленочной теории рассмотрена математическая модель внешнедиффузионного массопереноса при наложении на систему ионит — раствор ВЭП и получены соответствующие уравнения для поля концентраций противоионов, коионов, а также для потоков в зависимости от степени отработки ионита и плотности тока.

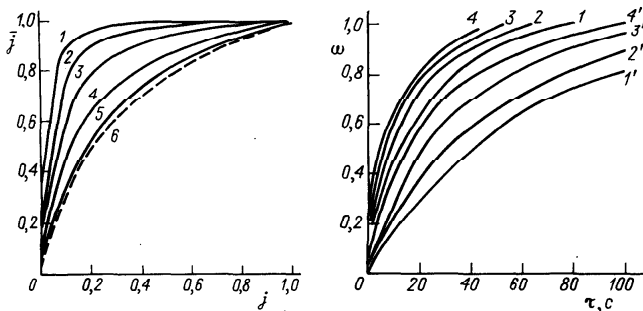


Рис. 4.21. Теоретические кривые зависимости состава ионита \bar{j} от состава раствора j : плотность тока i (в мА/см^2): 1 — 0; 2 — 3,0; 3 — 5,9; 4 — 10,0; 5 — 17,5; 6 — кривая, полученная экстраполяцией \bar{T}_{Ca} при $i \rightarrow \infty$.

Рис. 4.22. Кинетические кривые при обмене Н: Li для катионита КУ-2 при различной напряженности электрического поля (в В/см):

1, 1' — без поля; 2, 2' — 5; 3, 3' — 12; 4, 4' — 26; 1—4 — $c_0 = 1$ н. LiCl; 1'—4' — $c_0 = 0,1$ н. LiCl

Задача математического описания процесса ионного обмена при наложении ВЭП значительно сложнее, чем в отсутствие внешнего электрического поля, так как прохождение электрического тока нарушает широкую симметрию распределения концентраций.

Авторы работы [214] изучали кинетику обмена ионов H^+ на ионы Li^+ из растворов хлористого лития различной концентрации при наложении ВЭП. В этом случае на диффузионный перенос ионов накладывается перенос противоионов под действием внешнего постоянного электрического поля. На рис. 4.22 даны кинетические кривые для различных значений напряженности электрического поля.

Наложение ВЭП позволяет увеличить в 1,5–2,5 раза скорость обмена в рассматриваемой системе.

Эти немногочисленные результаты по исследованию ВЭП представляют интерес в связи с возможностью интенсифицировать процесс регенерации ионитов и сократить расходы реагентов.

4.7. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОНИТОВ

Для расчета удельной электропроводности ионитов в зависимости от концентрации внешнего раствора можно использовать уравнение, полученное из двухпроводной модели частицы ионита [215]:

$$\bar{\kappa}(c) = \bar{\kappa}(\infty) c^a \quad (4.51)$$

где $\bar{\kappa}(\infty)$ – удельная электропроводность ионита при высокой концентрации внешнего раствора; a – коэффициент, зависящий от вида противоиона и структуры ионита.

Уравнение (4.51) хорошо согласуется с экспериментальными данными в диапазоне концентраций внешнего раствора 0,01–1 н.

Значения параметров уравнения (4.51) даны в табл. 4.2 и 4.3.

Таблица 4.2. Значения показателя степени a в уравнении (4.51)

Марка ионита	Электролит			
	HCl	NaCl	CaCl ₂	CH ₃ COOH
Катиониты				
КУ-2-4	0,27	0,25	0,23	—
КУ-2-8	—	0,22	0,20	0,14
КУ-2-12	0,26	0,20	0,18	0,14
КУ-2-16	0,25	—	—	—
КУ-2-20	0,24	0,19	0,17	—
КУ-2п	—	0,38	0,30	—
Зеролит 225	—	0,22	0,20	—
	NaOH	NaCl		Na ₂ SO ₄
Аниониты				
AB-17-2	—	0,27	—	—
AB-17-6п	—	0,30	—	—
AB-17-8	0,54	0,22	—	0,17
Зеролит FF – JP	—	0,22	—	—

Таблица 4.3. Значения удельной электропроводности ионитов
 $10^{-3} \bar{\kappa}_{\infty}$ (в Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$) в 1 н. растворах

Марка ионита	Электролит			
	HCl	NaCl	CaCl ₂	CH ₃ COOH
Катиониты				
КУ-2-4	288,2	54,7	22,4	—
КУ-2-8	—	38,5	11,5	98,5
КУ-2-12	190,4	21,9	6,2	72,3
КУ-2-16	89,1	—	—	—
КУ-2-20	64,6	15,5	3,6	22,5
КУ-2п	—	30,1	10,1	—
Зеролит 225	—	36,2	10,9	—
Аниониты				
АВ-17-2	—	50,1	—	—
АВ-17-6п	—	28,6	—	—
АВ-17-8	151,3	32,4	—	30,2
Зеролит FF-JP	—	33,1	—	—

Г л а в а 5

ОСНОВЫ РАСЧЕТА ИОНООБМЕННОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ

5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Для расчета процесса ионного обмена необходимо совместное рассмотрение кинетики, статики процесса и особенностей переноса вещества в объеме аппарата. Наибольшее распространение в ионообменной технологии получили аппараты с неподвижным слоем ионита. Применительно к ним можно записать следующую систему уравнений, описывающих процесс.

1. Уравнение материального баланса аппарата:

$$\frac{\partial c_l}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{c}_l}{\partial \tau} = -u \frac{\partial c_l}{\partial z} + D_l \frac{\partial^2 c_l}{\partial z^2}, \quad 0 < z < H_{\text{сл}}, \quad (5.1)$$

где $c_l(z, \tau)$ — концентрация сорбируемого иона в растворе; $\bar{c}_l(z, \tau)$ — средняя по объему зерен концентрация иона в ионите; u — средняя линейная скорость движения раствора в межзерновом пространстве; D_l — коэффициент продольной диффузии.

Концентрации c_l и \bar{c}_l рассчитаны на единицу объема слоя и связаны с традиционными концентрациями соотношениями: $c_l = \epsilon c$; $\bar{c}_l = (1 - \epsilon) \bar{c}$, а $u = w/\epsilon$, где ϵ — порозность слоя, w — фиктивная скорость раствора.

Уравнение (5.1) описывает перенос вещества в зернистом слое ионита в случае одномерного течения, с постоянной скоростью u . При этом дополнительный пульсационный перенос вещества в межзерновом пространстве, обусловленный отличием локальной скорости потока в каждой точке от средней вследствие неоднородности структуры зернистого слоя, можно учесть посредством введения квазидиффузионного члена, характеризующего продольный перенос. Этот перенос определяется строением межзернового пространства и средней скоростью потока [61].

2. Уравнение кинетики:

$$\partial \bar{c}_I / \partial \tau = \psi(c_I, u, r_0, \bar{D}, D). \quad (5.2)$$

Уравнение (5.2), как правило, имеет сложный вид и связывает между собой концентрации c_I и \bar{c}_I .

3. Уравнение изотермы:

$$\bar{c}_I = f(c_I). \quad (5.3)$$

Система уравнений (5.1) — (5.3) должна быть дополнена начальными и граничными условиями. Для описания фронтального процесса ионного обмена используют следующие краевые условия:

$$c_I(0, \tau) = c_{I_0} = \text{const}, \quad (5.4)$$

$$c_I(z, 0) = \bar{c}_I(z, 0) = 0; \quad (5.5)$$

$$\partial c_I(H_{\text{сл}}, \tau) / \partial z = 0. \quad (5.6)$$

Особенности граничных условий ионного обмена в неподвижном слое при учете продольного диффузионного переноса обсуждаются в работе [61].

Таким образом, в основе моделирования процессов ионного обмена в аппаратах с неподвижным слоем ионита лежит исследование решений системы уравнений (5.1) — (5.6). При этом необходимо конкретизировать уравнения кинетики (5.2) и изотермы (5.3), т. е. следует определить вид функций ψ и f , от которых зависит сложность и возможность получения решения системы. В качестве уравнений кинетики могут быть использованы кинетические модели, рассмотренные ранее. Однако даже для упрощенных уравнений кинетики и статистики процесса получения аналитического решения задачи в общем виде представляется практически невозможным. Только в частных случаях, при упрощающих допущениях, удастся получить полное аналитическое решение.

Совершенствование вычислительной техники, создание быстродействующих ЭВМ дает возможность свести упрощающие допущения до минимума и в ряде случаев решать задачи в полном объеме. Одной из наиболее важных задач анализа ионообменных процессов является исследование режимов проведения процесса с целью выбора рациональных технологических параметров. Это требует многократных расчетов на ЭВМ и может привести к чрезвычайно большим затратам машинного времени. Использование рационального сочетания аналитических и численных методов позволяет упростить исходные уравнения, уменьшить размерность решаемой задачи. В этом случае задача поиска

оптимальных условий проведения процесса может быть решена с небольшими затратами машинного времени при сохранении необходимой точности и наиболее существенных свойств изучаемого явления. Такой подход к исследованию процессов ионного обмена позволяет получить решения достаточно сложных задач с учетом различных нелинейных эффектов переноса. Обзор различных задач по расчету процесса ионного обмена в неподвижном слое представлен в работах [8, 27, 216].

Из приближенных моделей процесса ионного обмена в неподвижном слое наиболее простыми являются равновесные, основанные на предположении о мгновенном установлении межфазного равновесия в любом сечении слоя. Такие модели позволяют аналитически описать существенные стороны сложных сорбционных процессов. В рамках равновесной модели, учитывающей продольную диффузию, удастся проследить общие закономерности режима установления и передвижения стационарного фронта. Равновесные модели с продольным диффузионным переносом при различных типах изотерм достаточно подробно рассмотрены в работе [61].

Использование равновесных условий при регенерации ионитовых колонн позволяет получить простые уравнения, определяющие теоретически минимальный расход регенеранта [217]. Так, при равновесном режиме процесса регенерации (при отсутствии размывающих факторов) вдоль колонны ионита должен перемещаться обрывной фронт иона-регенеранта. Объем регенерирующего раствора определяется из уравнения Вильсона по следующей формуле:

$$V = V_0 \frac{1+h}{h}, \quad (5.7)$$

где $V_0 = H_{\text{сл}} S_0$; S_0 – площадь живого сечения слоя ионита; $h = c_{I_0}/\bar{c}_{I_0}$ – ионное отношение.

При осуществлении процесса регенерации в условиях вогнутой изотермы деформация фронта описывается уравнением Викке, и при обмене одновалентных ионов теоретически минимальный расход регенеранта определяется как

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\bar{K}_I}{h} \right). \quad (5.8)$$

Из уравнения (5.8) следует, что объем регенерирующего раствора зависит не только от ионного отношения h , но и от константы обмена \bar{K}_I , которая при вогнутой изотерме больше единицы.

Для обмена разновалентных ионов изотерма Никольского в безразмерных концентрациях имеет вид

$$\frac{1-\bar{N}}{\bar{N}^\lambda} = B \frac{1-N}{N^\lambda}. \quad (5.9)$$

Здесь $\bar{N} = \bar{c}_I/\bar{c}_{I_0}$; $N = c_I/c_{I_0}$; $B = \bar{K}_I^{z_1} h^{1-\lambda}$; $\lambda = z_1/z_2$; z_1 – заряд вытесняемого иона; z_2 – заряд иона регенеранта.

Существует критическое значение ионного отношения, при котором выпуклая изотерма сменяется на вогнутую:

$$h_{кр} = \tilde{K}_l z_1 z_2 / (z_1 - z_2).$$

В случае $\lambda > 1$ выпуклая изотерма будет при $h > h_{кр}$, при $h < h_{кр}$ — вогнутая. В случае обмена разновалентных ионов при вогнутой изотерме объем раствора иона-регенеранта может быть рассчитан по следующей формуле

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\tilde{K}_l z_1}{h^\lambda} \right). \quad (5.10)$$

Удельный расход регенеранта μ в расчете на единицу обменной емкости описывается уравнением:

$$\mu = h + \frac{\tilde{K}_l z_1}{h^{\lambda-1}}. \quad (5.11)$$

В работе [218] исследованы условия получения минимума удельного расхода регенеранта в зависимости от его концентрации. Это условие записывается в виде уравнения

$$h_{опт} = \sqrt[\lambda]{(\lambda-1)\tilde{K}_l z_1} \quad (5.12)$$

и имеет смысл только для процессов ионного обмена, протекающих при вогнутой изотерме.

Экспериментальная проверка уравнений теории равновесной регенерации [218, 219] показала, что расход регенеранта, рассчитанный по ним, является теоретически минимальным. Фактический расход регенерирующего раствора будет значительно больше вследствие размывающих кинетических и продольных эффектов, которые не могли быть учтены в равновесной теории.

5.2. НЕРАВНОВЕСНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ ПРИ ВНЕШНЕДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ

В качестве уравнения внешнедиффузионной кинетики обычно используют уравнение массопереноса:

$$\frac{\partial \bar{c}_l}{\partial \tau} = \beta [c_l - c_l^*(\bar{c}_l)],$$

где c_l^* — равновесная концентрация в растворе.

Математическое описание ионного обмена без учета продольной диффузии будет следующим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}_l}{\partial \tau} + \frac{\partial c_l}{\partial \tau} + u \frac{\partial c_l}{\partial z} &= 0; \quad \frac{\partial \bar{c}_l}{\partial \tau} = [c_l - c_l^*(\bar{c}_l)]; \\ \bar{c}_l &= f(c_l^*). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Начальные и граничные условия:

$$c_I(z, 0) = \bar{c}_I(z, 0) = 0; \quad c_I(0, \tau) = c_{I_0}. \quad (5.14)$$

Введя безразмерные переменные

$$N = c_I/c_{I_0}; \quad \bar{N} = \bar{c}_I/\bar{c}_{I_0}; \quad N^* = c_I^*/c_{I_0};$$

$$t = \frac{\beta c_{I_0}}{\bar{c}_{I_0}} \left(\tau - \frac{z}{u} \right) = \frac{\beta}{\Gamma} \left(\tau - \frac{z}{u} \right); \quad \eta = \frac{\beta z}{u},$$

систему уравнений (5.13) можно свести к виду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{N}}{\partial t} - \frac{\partial N}{\partial \eta} &= 0; \\ \frac{\partial \bar{N}}{\partial t} &= N - f_1^{-1}(\bar{N}), \end{aligned} \quad (5.15)$$

где $\bar{N} = f_1(N^*)$ и f_1^{-1} — функция, обратная $f_1(N)$.

Начальные и граничные условия (5.14) в безразмерных переменных записываются в виде:

$$N(\eta, 0) = \bar{N}(\eta, 0) = 0; \quad N(0, t) = 1. \quad (5.16)$$

Для системы уравнений (5.15), (5.16) в случае линейной изотермы получено точное аналитическое решение [220]:

$$N = e^{-(t+\eta)} I_0(2\sqrt{\eta t}) + \frac{e^{-\eta}}{\eta} \int_0^{\eta t} e^{-v/\eta} I_0(2\sqrt{v}) dv. \quad (5.17)$$

Здесь I_0 — функция Бесселя мнимого аргумента нулевого порядка.

Из уравнения (5.17) можно получить следующие приближенные выражения:

$$\text{при } N \leq 0,54 \quad N = 0,54 \sqrt[4]{\eta/t} \operatorname{erfc}(\sqrt{\eta} - \sqrt{t}); \quad (5.18)$$

$$\text{при } N > 0,54 \quad N = 0,54 \operatorname{erfc}(\sqrt{\eta} - \sqrt{t}) = 0,54[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\eta} - \sqrt{t})], \quad (5.19)$$

$$\text{где } \operatorname{erf} \vartheta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\vartheta} e^{-\xi^2} d\xi.$$

Сравнение приближенных решений (5.18), (5.19) с точным (5.17) показывает, что отклонения практически не превышают 10 %.

В случае выпуклой изотермы в процессе ионного обмена можно выделить две стадии: 1) формирование стационарного фронта; 2) режим параллельного переноса фронта ионного обмена. Тогда для расчета процесса ионообменной регенерации могут быть использованы многочисленные асимптотические решения, справедливые для стадии параллельного переноса [8]. Асимптотические решения получены для различных типов изотерм.

1. Изотерма Фрейндлиха:

$$\bar{N} = KN^{1/2}. \quad (5.20)$$

Уравнения движения стационарного фронта, ширины фронта, выходной кривой, ширины выходной кривой, соответственно:

$$\begin{aligned} z &= \frac{uh}{1+h} \tau + \frac{u}{\beta} \frac{1}{1+h} \ln \frac{1-N}{N}; \\ \delta_z &= \frac{u}{\beta} \frac{2}{1+h} \ln \frac{1-N_i}{N_i}; \\ \tau &= \frac{1+h}{uh} H_{сл} - \frac{1}{\beta h} \ln \frac{1-N}{N}; \\ \delta_\tau &= \frac{2}{\beta h} \ln \frac{1-N_i}{N_i}; \end{aligned} \quad (5.21)$$

где N_i — минимально регистрируемая концентрация на выходе из аппарата.

2. Изотерма Никольского для одновалентных ионов:

$$\frac{1-\bar{N}}{\bar{N}} = \tilde{\kappa}_l \frac{1-N}{N} \quad (5.22)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} z &= \frac{uh\tau}{1+h} + \frac{u}{\beta} \frac{1}{1+h} \left[\frac{1}{1-\tilde{\kappa}_l} \ln \frac{(1-N)^{\tilde{\kappa}_l}}{N} - 1 \right]; \\ \delta_z &= \frac{u}{\beta} \frac{1}{1+h} \frac{1+\tilde{\kappa}_l}{1-\tilde{\kappa}_l} \ln \frac{1-N_i}{N_i}; \\ \tau &= \frac{1+h}{uh} H_{сл} - \frac{1}{\beta h} \left[\frac{1}{1-\tilde{\kappa}_l} \ln \frac{(1-N)^{\tilde{\kappa}_l}}{N} - 1 \right]; \\ \delta_\tau &= \frac{1}{\beta h} \frac{1+\tilde{\kappa}_l}{1-\tilde{\kappa}_l} \ln \frac{1-N_i}{N_i}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

3. Изотерма Никольского для разновалентных ионов [221], представленная уравнением (5.9).

Уравнение (5.9) невозможно разрешить в явном виде. Поэтому используют параметрическую форму записи, которая при введении безразмерного параметра $S = \bar{N}/N^*$ будет следующей:

$$N^* = \frac{1 - BS^\lambda}{S(1 - BS^{\lambda-1})}; \quad \bar{N} = \frac{1 - BS^\lambda}{1 - BS^{\lambda-1}}.$$

Решения были получены для значений $\lambda = 1/2, 1/3, 2/3, 2$. Однако константы интегрирования были найдены только при $\lambda = 1/2$ и 2.

При $\lambda = 1/2$

$$z = \frac{uh}{1+h} \tau + \frac{u}{\beta} \frac{1}{1+h} \left[\frac{B}{1-B^2} \ln \frac{(\sqrt{S}-1)^{1+B} (\sqrt{S}+1)^{B-1}}{(\sqrt{S}-B)^B (1-B\sqrt{S})^{1/B}} + C_1 \right];$$

$$\delta_z = \frac{u}{\beta} \frac{1}{1+h} \frac{B}{1-B^2} \ln \frac{F(S_1)}{F(S_2)};$$

$$\tau = \frac{1+h}{uh} H_{\text{сн}} - \frac{1}{\beta h} \left[\frac{B}{1-B^2} \ln F(S) + C_1 \right];$$

$$\delta_\tau = \frac{1}{\beta h} \frac{B}{1-B^2} \ln \frac{F(S_1)}{F(S_2)},$$
(5.24)

где $C_1 = \frac{1}{1+B} \ln(1-B) + \frac{B}{1-B} \ln(1+B) + \frac{B^2+B-1}{1-B^2}$; $F(S)$ — подлогарифмическая функция в уравнении движения стационарного фронта (z); $F(S_1)$, $F(S_2)$ — значения $F(S)$ для двух концентрационных точек N_i и $(1-N_i)$.

При $\lambda = 2$

$$z = \frac{uh}{1+h} \tau + \frac{u}{\beta} \frac{1}{1+h} \left[\frac{1}{1-B} \ln \frac{(1-S)^B (1-BS)}{(1+S\sqrt{B})^{1-\sqrt{B}} (1-S\sqrt{B})^{1+\sqrt{B}}} + C_2 \right];$$

$$\delta_z = \frac{u}{\beta} \frac{1}{1+h} \frac{1}{1-B} \ln \frac{F(S_1)}{F(S_2)};$$

$$\tau = \frac{1+h}{uh} H_{\text{сн}} - \frac{1}{\beta h} \left[\frac{1}{1-B} \ln F(S) + C_2 \right];$$

$$\delta_\tau = \frac{1}{\beta h} \frac{1}{1-B} \ln \frac{F(S_1)}{F(S_2)},$$
(5.25)

где $C_2 = \frac{1}{1-B} \ln \frac{(1-\sqrt{B})^{2-B+\sqrt{B}}}{(1-B)^2} + \frac{1}{1+\sqrt{B}} \ln(1+\sqrt{B}) + \frac{B}{1-B} \ln \sqrt{B} - \left(1 + \frac{\sqrt{B}}{1-\sqrt{B}}\right)$; $F(S_1)$ и $F(S_2)$ — то же самое, что и для случая $\lambda = 1/2$.

Используя асимптотическое решение, можно рассчитать объем раствора иона регенеранта.

Для обмена разновалентных ионов в случае $\lambda = 2$ из уравнений (5.25) получается следующее выражение для требуемого объема регенерирующего раствора:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{h}\right) + \frac{u}{\beta} \frac{S_0}{h} \left[\frac{1}{1-B} \ln \frac{(1+S\sqrt{B})^{1-\sqrt{B}} (1-S\sqrt{B})^{1+\sqrt{B}}}{(1-S)^B (1-BS)} - C_2 \right].$$
(5.26)

В уравнении (5.26) второй член представляет кинетическую поправку на объем регенеранта, которая учитывает неравновесность процесса.

Приближенный расчет неравновесной регенерации при вогнутой изотерме рассмотрен в работе [222]. При этом процесс регенерации был условно разделен на две стадии: 1) насыщение ионом-регенерантом бесконечно малого слоя на входе до концентрации, близкой к полному насыщению в условиях неравновесного ионного обмена; 2) равновесный процесс распространения зоны насыщения вдоль колонны до полного насыщения всего ионита ионом-регенерантом.

Объем регенерирующего раствора можно представить в виде суммы двух объемов:

$$V = V_1 + V_2 \quad (5.27)$$

Здесь V_1 — объем регенеранта, необходимый для завершения первой стадии; V_2 — объем регенеранта, необходимый для завершения второй стадии.

Значение V_1 определяется на основании уравнения

$$V_1 = \frac{u}{\beta} \frac{S_0}{h} \int_0^{\bar{N}} \frac{d\bar{N}}{1 - \tilde{f}_1^{-1}(\bar{N})}. \quad (5.28)$$

Для изотермы Никольского при обмене одновалентных ионов из уравнения (5.28) можно получить:

$$V_1 = \frac{u}{\beta} \frac{S_0}{h} [(1 - \tilde{K}_L) \bar{N} - \tilde{K}_L \ln(1 - \bar{N})]. \quad (5.29)$$

Объем регенеранта, необходимый для завершения второй стадии, V_2 , рассчитывается по уравнению (5.8).

Расчет кинетической поправки по уравнению (5.28) для случая $\lambda > 1$ (обмен разновалентных ионов) представляет более сложную математическую задачу из-за неявного вида функции изотермы ионного обмена. Используя параметрическую форму изотермы, из уравнения (5.28) получим следующее уравнение:

$$V_1 = \frac{u}{\beta} \frac{S_0}{h} \int_{B^{-1/2}}^S \frac{B[(\lambda - 1)(1 - BS^\lambda)S^{\lambda-1} - \lambda(1 - BS^{\lambda-1})S^\lambda]}{(1 - BS^{\lambda-1})(S - 1)} dS. \quad (5.30)$$

Для $\lambda = 2$ из уравнения (5.30) получается конкретное выражение для V_1 :

$$V_1 = \frac{u}{\beta} \frac{S_0}{h} \left\{ \left[\ln \frac{(1 - BS)^{1/B}}{(S - 1)^B} - \left(\frac{BS^2}{2} + BS - S \right) \right] - \left[\ln(1 - \sqrt{B})^{1/B-B} B^{B/2} - \left(\frac{1}{2} + \frac{B-1}{\sqrt{B}} \right) \right] \right\}. \quad (5.31)$$

Для расчета V_2 используется уравнение (5.10).

Следует отметить, что в рассмотренном подходе к расчету объема раствора иона-регенеранта поправка V_1 учитывает влияние кинетики

ионного обмена на объем регенеранта только на начальной стадии процесса.

5.3. НЕРАВНОВЕСНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ ПРИ ВНУТРИДИФУЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ

При расчете процесса ионного обмена в неподвижном слое ионита для описания внутридиффузионной кинетики в большинстве случаев используется уравнение диффузии для ионов с одинаковыми подвижностями и зарядами. Система уравнений без учета продольной диффузии имеет следующий вид.

Уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial \bar{c}_l}{\partial \tau} + \frac{\partial c_l}{\partial \tau} + u \frac{\partial c_l}{\partial z} = 0, \quad 0 < z < H_{\text{сл}}. \quad (5.32)$$

Уравнение кинетики:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} - \frac{\bar{D}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right); \quad 0 < r < r_0. \quad (5.33)$$

Начальные и граничные условия:

$$\bar{c}(0, r, z) = 0; \quad (5.34)$$

$$\bar{c}(\tau, r_0, z) = f(c_l); \quad (5.35)$$

$$\partial \bar{c} / \partial r = 0, r = 0. \quad (5.36)$$

Уравнение, определяющее среднюю концентрацию в фазе ионита $\bar{c}_l(\tau, z)$ через локальную концентрацию в зерне $\bar{c}(\tau, r, z)$:

$$\bar{c}_l(\tau, z) = 4\pi M \int_0^{r_0} r^2 \bar{c}(\tau, r, z) dr = \frac{3(1-\epsilon)}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^3 \bar{c}(\tau, r, z) dr, \quad (5.37)$$

где M — число частиц ионита в единице объема.

Начальные и граничные условия для фронтального процесса:

$$c_l(0, z) = 0, \quad 0 \leq z \leq H_{\text{сл}}; \quad (5.38)$$

$$c_l(\tau, 0) = c_{l_0}, \quad 0 < \tau < \infty. \quad (5.39)$$

Кроме того, вместо уравнения (5.37) можно использовать следующее выражение для определения средней концентрации в фазе ионита:

$$\frac{\partial \bar{c}_l}{\partial \tau} = 4\pi r_0^2 M \bar{D} \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right)_{r=r_0}.$$

Уравнение (5.33) описывает диффузию в сферическую частицу ионита при нулевом начальном условии (5.34) и условии симметрии в центре зерна (5.36). На поверхности зерна считается справедливым предположение о мгновенном установлении равновесия (5.35). Уравнение (5.37) определяет концентрацию вещества в ионите, усредненную по физически бесконечно малому объему слоя. Использование нелинейных уравнений, более сложных, чем уравнение (5.33), не позволяет

получить аналитические решения. Поэтому в данном случае приходится использовать численные методы анализа.

Для линейной изотермы $\bar{c} = Gc_l$ решение задачи (5.32) – (5.39) получено аналитически [223]. Результаты представлены в виде графиков в безразмерных координатах для некоторого диапазона параметров.

Приближенные решения были получены [224] при введении следующих безразмерных переменных:

$$N = c_l / c_{l_0}; \quad \langle \bar{N} \rangle = \bar{c}_l / c_{l_0}; \quad \bar{N} = \bar{c} / c_{l_0}; \\ t = \left(\tau - \frac{z}{u} \right) / \tau_0; \tau_0 = r_0^2 / \bar{D}; \rho = r / r_0; \eta = z / H_{\text{сл}}.$$

В этих безразмерных переменных система уравнений (5.32) – (5.39) может быть записана в следующем виде:

$$\frac{\partial \langle \bar{N} \rangle}{\partial t} + \frac{u \tau_0}{H_{\text{сл}}} \frac{\partial N}{\partial \eta} = 0; \quad \frac{\partial (\rho \bar{N})}{\partial t} = \frac{\partial^2 (\rho \bar{N})}{\partial \rho^2}; \\ \bar{N}(0, \rho, \eta) = 0; \quad \bar{N}(t, 1, \eta) = \Gamma N(t, \eta); \\ \left. \frac{\partial \bar{N}}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0; \quad \frac{\partial \langle \bar{N} \rangle}{\partial t} = 4\pi r_0^3 M \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \rho} \right)_{\rho=1}; \\ N(0, \eta) = 0; \quad N(t, 1) = 1. \quad (5.40)$$

Приближенные решения системы уравнений (5.40):

1) для малых t ($t < 1$)

$$N(t, \eta) = \exp(\beta \eta) \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta \eta}{2\sqrt{t}} \right); \quad (5.41)$$

2) для больших t ($t > 1$)

$$N(t, \eta) = V_1(\vartheta, \xi) = \exp[-(\xi + \vartheta)] I_0(2\sqrt{\xi \vartheta}) + \\ + \exp(-\xi) \int_0^{\vartheta} \exp(-\kappa) I_0(2\sqrt{\xi \kappa}) d\kappa. \quad (5.42)$$

Здесь $\xi = 2\beta\eta$; $\vartheta = 6t$; $\beta = 4\pi r_0 M \Gamma H_{\text{сл}} \bar{D} / u$.

Для безразмерной выходной кривой ($\eta = 1$) могут быть использованы также приближенные выражения вида

$$N(t, 1) \approx \exp(\beta) \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta}{2\sqrt{t}} \right), \quad t < 1; \\ N(t, 1) \approx V_1(6t, 2\beta), \quad t > 1.$$

Обзор решений, полученных при линейной изотерме для процесса в неподвижном слое ионита, когда концентрация компонента на входе является произвольной функцией времени, в случае учета продольного перемешивания, полидисперсности слоя ионита и т. д. представлен в работе [8].

Для процессов регенерации ионитов используются регенерирующие растворы, как правило, большой концентрации, при которой резко усиливается склонность ионита к необменной сорбции. Диффузия ионов в зерне ионита сопровождается специфическими взаимодействиями между противоионами, матрицей, фиксированными группами и необменно поглощенным электролитом, который также влияет на характер этих взаимодействий.

В работе [107] рассматривается модель кинетики регенерации минеральными кислотами различного типа и концентрации ионитов, которая учитывает специфические взаимодействия в зерне.

Математическое описание внутридиффузионной регенерации дается следующей системой уравнений.

Уравнение диффузии противоиона в зерне ионита, учитывающее специфические взаимодействия:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \bar{D}_0 \left(1 + \frac{K}{RT} \bar{c} \right) \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right], \quad 0 < r < r_0. \quad (5.43)$$

Начальные и граничные условия:

$$\bar{c}(0, r, z) = 0;$$

$$\bar{c}(\tau, r_0, z) = f(c_I) = \bar{c}_0(\tau, z); \quad (5.44)$$

$$\partial \bar{c} / \partial r = 0, \quad r = 0.$$

Здесь K — концентрационный коэффициент, отражающий характер специфических взаимодействий в зерне ионита; \bar{D}_0 — коэффициент диффузии в зерне при малой концентрации иона регенеранта в ионите.

Процесс регенерации ионита в неподвижном слое с учетом специфических взаимодействий в зерне ионита описывается системой уравнений (5.32), (5.37) — (5.39), (5.43), (5.44). Решение этой системы уравнений может быть получено численными методами. Однако исследование режимов процесса регенерации с помощью численных экспериментов требует достаточно больших затрат машинного времени. Упрощение уравнений кинетической модели (уравнения (5.43), (5.44)) можно получить при использовании метода интегральных соотношений и метода Галеркина. При этом удастся снизить размерность уравнений кинетики и получить описание в форме нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, которое передает все основные кинетические закономерности процесса и значительно проще для численного решения задачи регенерации ионита в неподвижном слое.

Введем безразмерные переменные:

$$\bar{N} = \bar{c} / \bar{c}_0; \quad t = \left(\tau - \frac{z}{u} \right) / \tau_0;$$

$$\tau_0 = r_0^2 / D_0; \quad \rho = r / r_0,$$

где \bar{c}_0 — емкость ионита в расчете на единицу объема зерна.

Тогда уравнения (5.43), (5.44) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial t} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 (1 + \alpha \bar{N}) \frac{\partial \bar{N}}{\partial \rho} \right],$$

$$0 < \rho < 1; \quad (5.45)$$

$$\bar{N}(0, \rho) = 0, \quad 0 \leq \rho \leq 1;$$

$$\left. \frac{\partial \bar{N}}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0; \quad (5.46)$$

$$\bar{N}(\tau, 1) = \bar{N}_0(\tau),$$

где $\bar{N}_0(\tau) = \bar{c}(\tau, r_0) / \bar{c}_0$.

Используя метод интегральных соотношений, получим упрощенное представление уравнений кинетики. Концентрационные профили в зерне ионита описываются в виде квадратичной функции, коэффициенты которой являются неизвестными зависимостями от времени t :

$$\bar{N}(t, \rho) = B_0(t) + B_1(t) \rho + B_2(t) \rho^2. \quad (5.47)$$

Для определения коэффициентов B_0, B_1, B_2 используют граничное условие: $\bar{N}(\tau, 1) = \bar{N}_0(\tau)$. Другие условия, которым должны удовлетворять коэффициенты уравнения (5.47), можно получить при рассмотрении инженерной модели процесса диффузии [225], в соответствии с которой при небольших временах диффузионного процесса концентрационный профиль проникает на конечную глубину в зерно ионита (ξ). Упомянутые граничные условия представлены уравнениями

$$\bar{N}(t, \kappa) = 0; \quad (5.48) \quad \left. \frac{\partial \bar{N}}{\partial \rho} \right|_{\rho=\kappa} = 0 \quad (5.49)$$

Здесь $\kappa = 1 - \xi$; ξ — толщина диффузионного слоя.

Профиль концентраций в зерне ионита после определения коэффициентов B_0, B_1, B_2 можно представить в следующей форме:

$$\bar{N}(t, \rho) = \bar{N}_0(t) \left(\frac{\rho - \kappa}{1 - \kappa} \right)^2. \quad (5.50)$$

Для определения неизвестной функции $x(t)$ уравнения (5.50) используется интеграл материального баланса, получаемый усреднением уравнения диффузии (5.45) по толщине диффузионного слоя:

$$\frac{d}{dt} \int_1^{\kappa(t)} \rho^2 \bar{N} d\rho = - (1 + \alpha \bar{N}) \left. \frac{\partial \bar{N}}{\partial \rho} \right|_{\rho=1}. \quad (5.51)$$

Подставим уравнение (5.50) в уравнение (5.51) и после интегрирования получим:

$$\frac{d}{dt} \left[\bar{N}_0 \left(\frac{\xi^3}{30} - \frac{\xi^2}{6} + \frac{\xi}{3} \right) \right] = \frac{2(1 + \alpha N_0) \bar{N}_0}{\xi}. \quad (5.52)$$

После преобразований дифференциальное уравнение (5.52), определяющее толщину диффузионного слоя ξ , примет следующий вид:

$$[10 - 10x^{0.5} + 3x] \frac{dx}{dt} = 120(1 + \alpha \bar{N}_0) - \frac{x}{\bar{N}_0} \frac{d\bar{N}_0}{dt} (20 - 10x^{0.5} + 2x), \quad (5.53)$$

где $x = \xi^2$.

Начальное условие для функции $x(t)$ можно получить из допущения о нулевом значении толщины диффузионного слоя в начальный момент времени: $x(0) = 0$. Тогда скорость процесса ионного обмена описывается дифференциальным уравнением вида

$$dF/dt = 6(1 + \alpha \bar{N}_0) \bar{N}_0 / x^{0.5}, \quad (5.54)$$

где F — степень отработки зерна ионита.

Уравнения (5.53), (5.54) описывают кинетику ионного обмена при малых временах процесса, т. е. при небольших степенях отработки ионита, $F < 0,6$. Уравнение (5.53) имеет физический смысл до тех пор, пока толщина диффузионного слоя не станет равной радиусу зерна ионита, т. е. максимально возможное значение функции $x(t)$ равно единице, при этом $F < 0,6$.

Для степеней отработки ионита свыше $F > 0,6$ решение уравнения кинетики можно получить, используя метод Галеркина [225]. На основании этого метода приближенное решение ищется в виде

$$\bar{N} = \bar{N}_0(t) + a(t)(1 - \rho^2),$$

где для неизвестной функции $a(t)$ получено дифференциальное уравнение

$$\frac{da}{dt} = 3\alpha a^2 - 7,5(1 + \alpha \bar{N}_0)a - 1,25 \frac{d\bar{N}_0}{dt}. \quad (5.55)$$

Начальное условие для уравнения (5.55) можно определить с помощью уравнения

$$F = \bar{N}_0(t) + 0,4 a(t). \quad (5.56)$$

Используя приближенные кинетические уравнения (5.53)–(5.56) вместо исходной математической модели (5.32), (5.37)–(5.39), (5.43), (5.44), получаем более простую для численного решения систему уравнений ионообменной регенерации с учетом специфических взаимодействий в зерне ионита [226]. При введении переменных $N = c_I/c_{I_0}$, $\eta = z/H_{cl}$ получим:

1) уравнение материального баланса

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{u \tau_0}{H_{cl}} \frac{c_{I_0}}{c_{I_0}} \frac{\partial N}{\partial \eta} = 0, \quad 0 < \eta < 1; \quad (5.57)$$

2) уравнение кинетики

при $F < 0,6$

$$(10 - 10x^{0.5} + 3x) \frac{\partial x}{\partial t} = 120(1 + \alpha \bar{N}_0) - \frac{\partial \bar{N}_0}{\partial t} \frac{x}{\bar{N}_0} (20 - 10x^{0.5} + 2x); \quad (5.58)$$

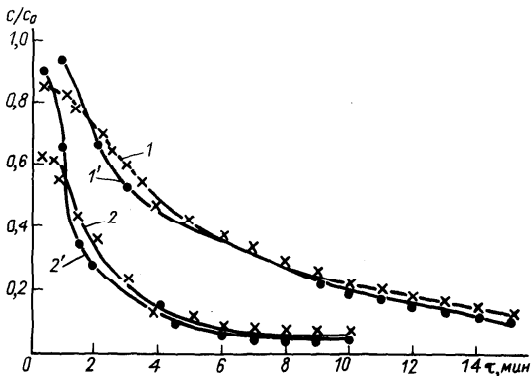


Рис. 5.1. Расчетные (1', 2') и экспериментальные (1, 2) выходные кривые при регенерации КУ-2-8 от ионов Cu^{2+} соляной кислотой:

1, 1' - $c_0 = 1 \text{ н.}$, $w = 0,16 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$; 2, 2' - $c_0 = 2 \text{ н.}$, $w = 0,32 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$

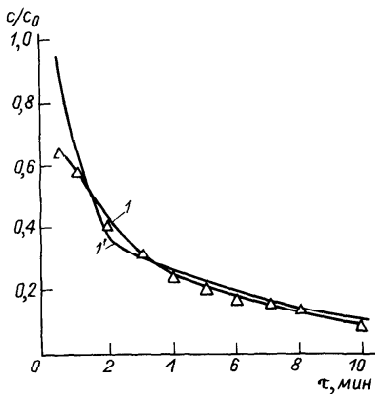


Рис. 5.2. Расчетная (1') и экспериментальная (1) выходные кривые при регенерации КУ-2-8 от ионов Cu^{2+} серной кислотой:

1, 1' - $c_0 = 1 \text{ н.}$, $w = 0,32 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$

$$\partial F / \partial t = 6 \bar{N}_0 (1 + \alpha \bar{N}_0) / x^{0,5}; \quad (5.59)$$

при $F > 0,6$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 3 \alpha a^2 - 7,5 (1 + \alpha \bar{N}_0) \alpha - 1,25 \frac{\partial \bar{N}_0}{\partial t}; \quad (5.60)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial \bar{N}_0}{\partial t} + 0,4 \frac{\partial \alpha}{\partial t}; \quad (5.61)$$

$$\bar{N}_0 = N^n. \quad (5.62)$$

3) начальные и граничные условия:

$$N(t, 0) = 1; \quad N(0, z) = 0; \quad x(0, z) = 0. \quad (5.63)$$

Уравнение равновесия описывается изотермой Фрейндлиха (5.62).

На рис. 5.1 и 5.2 представлены экспериментальные и расчетные данные, выполненные по упрощенным уравнениям процесса регенерации в неподвижном слое (уравнения (5.57) – (5.63)) [226, 227].

Анализ выходных кривых на рис. 5.1 и 5.2 свидетельствует о возможности применения предложенного способа расчета процесса регенерации в аппарате с неподвижным слоем для получения кривых, адекватных реальному процессу.

С помощью расчетов по модели (уравнения (5.57) – (5.63)) можно определить зависимость степени регенерации от удельного расхода регенеранта для различных условий проведения процесса и использовать эти данные для нахождения необходимого объема регенерирующего раствора.

На рис. 2.28 представлены зависимости степени регенерации катионита КУ-2-8 от удельного расхода соляной и серной кислот. Приведенные на рис. 2.28 данные показывают, что для достижения заданной степени регенерации требуется меньший расход соляной кислоты по сравнению с серной.

Примеры расчета ионного обмена в неподвижном слое на ЭВМ с использованием более сложных кинетических моделей приведены в работе [8].

ПРИЛОЖЕНИЯ
П. 1. Значения эффективных коэффициентов диффузии

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{эфф} \times$ $\times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{эфф}$	Литературный источник
H^+	КУ-2-4 (Cu) 0,25; до 0,90	6	0,2 н. H_2SO_4	5,9	1	[228]
			0,5 н. H_2SO_4	10,5	1	[228]
			1,0 н. H_2SO_4	14	1	[228]
		22	0,2 н. H_2SO_4	9,0	1	[228]
			0,5 н. H_2SO_4	16	1	[228]
			1,0 н. H_2SO_4	18	1	[228]
	КУ-2-12 (Cu) 0,25; до 0,65	41	0,2 н. H_2SO_4	13	1	[228]
			0,5 н. H_2SO_4	21	1	[228]
			1,0 н. H_2SO_4	24	1	[228]
		6	0,2 н. H_2SO_4	1,1	1	[228]
			0,5 н. H_2SO_4	2,2	1	[228]
			1,0 н. H_2SO_4	3,4	1	[228]
КУ-2-8 (Cu) 0,25; —	КУ-2 (Mn) КУ-2 (Na) 0,20; 0,08 0,20; 0,38	22	0,2 н. H_2SO_4	1,7	1	[228]
			0,5 н. H_2SO_4	3,7	1	[228]
			1,0 н. H_2SO_4	6,5	1	[228]
		41	0,2 н. H_2SO_4	2,5	1	[228]
			0,5 н. H_2SO_4	6,5	1	[228]
			0,1 н. HCl	0,94	1	[227]
	КУ-2 (Mn) КУ-2 (Na) 0,20; 0,08 0,20; 0,38	20	0,5 н. HCl	3,6	1	[227]
			1,0 н. HCl	6,4	1	[227]
			2,0 н. HCl	8,6	1	[227]
		25	3,0 н. HCl	11,0	1	[227]
			0,1 н. HCl	1,0		[229]
			0,1 н. CH_3COOH	1,65 2,2	1 1	[230] [230]

0,20; 0,50	2,1	1	[230]
0,20; 0,75	1,2	1	[230]
0,20; 0,11	0,90	1	[230]
0,20; 0,32	1,6	1	[230]
0,20; 0,38	1,2	1	[230]
0,20; 0,54	0,5	1	[230]
0,20; 0,72	0,5	1	[230]
0,20; 0,15	2,72	1	[230]
0,20; 0,47	3,3	1	[230]
0,20; 0,67	4,0	1	[230]
0,20; 0,87	2,0	1	[230]
0,20; 0,93	1,8	1	[230]
0,20; 0,18	2,79	1	[230]
0,20; 0,44	3,1	1	[230]
0,20; 0,56	2,7	1	[230]
0,20; 0,83	1,8	1	[230]
0,20; 0,99	1,6	1	[230]
0,20; 0,15	0,64	1	[230]
0,20; 0,27	1,0	1	[230]
0,20; 0,33	0,8	1	[230]
0,20; 0,46	0,3	1	[230]
0,20; 0,80	0,7	1	[230]
0,20; 0,20	2,32	1	[230]
0,20; 0,45	3,2	1	[230]
0,20; 0,60	3,3	1	[230]
0,20; 0,85	1,9	1	[230]
0,20; 0,95	1,7	1	[230]
0,20; 0,27	1,68	1	[230]
0,20; 0,44	3,1	1	[230]
0,20; 0,56	2,7	1	[230]
0,20; 0,63	0,7	1	[230]
0,20; 0,85	0,8	1	[230]
0,20; 0,37	1,30	1	[230]
0,20; 0,38	3,3	1	[230]
0,20; 0,46	1,6	1	[230]
0,20; 0,65	0,8	1	[230]

0,2 н. CH_3COOH

0,5 н. CH_3COOH

1,0 н. CH_3COOH

0,1 н. HCOOH

0,2 н. HCOOH

0,5 н. HCOOH

1,0 н. HCOOH

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{Эфф} \times 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{Эфф}$	Литературный источник
H^+	0,20; 0,86		0,1 н. CH_3COOH	1,0	1	[230]
	0,20; 0,23			2,82	1	[230]
	0,20; 0,44			2,9	1	[230]
	0,20; 0,65			4,0	1	[230]
	0,20; 0,87		0,2 н. CH_3COOH	2,4	1	[230]
	0,20; 0,30			2,55	1	[230]
	0,20; 0,47			3,3	1	[230]
	0,20; 0,60			3,3	1	[230]
	0,20; 0,84		0,5 н. CH_3COOH	1,7	1	[230]
	0,20; 0,42			4,97	1	[230]
	0,20; 0,60			5,5	1	[230]
	0,20; 0,72			5,2	1	[230]
	0,20; 0,95		1,0 н. CH_3COOH	3,4	1	[230]
	0,20; 0,48			5,55	1	[230]
	0,20; 0,73			11,2	1	[230]
	0,20; 0,83			9,0	1	[230]
	0,20; 0,90		0,1 н. HCl	2,4	1	[230]
	0,20; 0,35			2,18	1	[230]
	0,20; 0,48			3,6	1	[230]
	0,20; 0,63			3,7	1	[230]
	0,20; 0,72		0,2 н. HCl	1,1	1	[230]
	0,20; 0,86			1,0	1	[230]
	0,20; 0,55			2,18	1	[230]
	0,20; 0,58			3,2	1	[230]
	0,20; 0,69		0,5 н. HCl	0,9	1	[230]
	0,20; 0,82			0,8	1	[230]
	0,20; 0,44			3,1	1	[230]
	0,20; 0,56			2,7	1	[230]
	0,20; 0,62			0,7	1	[230]
	0,20; 0,72			1,92	1	[230]

0,20; 0,97			2,1	1	[230]
0,20; 0,59			6,4	1	[230]
0,20; 0,76			6,4	1	[230]
0,20; 0,82			1,7	1	[230]
0,20; 0,85			3,60	1	[230]
0,20; 0,88			1,1	1	[230]
KY-2-8 (Hf)					
0,27; —	—	1 н. H ₂ SO ₄	0,134	2	[231]
0,27; —	25		0,154	2	[231]
0,27; —	35		0,223	2	[231]
0,27; —	45		0,318	2	[231]
0,205; —	—		0,106	2	[231]
0,105; —	25		0,097	2	[231]
0,105; —	35		0,138	2	[231]
0,105; —	45		0,207	2	[231]
KY-2-8 (Zr, H)					
0,27; —	—		0,200	2	[232]
	25	1 н. H ₂ SO ₄	0,250	1	[232]
0,27; —	35		0,270	2	[232]
			0,242	1	[232]
0,27; —	45		0,375	2	[232]
			0,417	1	[232]
0,152; —	25		0,101	2	[232]
			0,126	1	[232]
0,152; —	35		0,117	2	[232]
			0,145	1	[232]
0,152; —	45		0,155	2	[232]
			0,181	1	[232]
0,205; —	—		0,146	2	[232]
			0,163	1	[232]
			3		[233]
KY-2-8 (Ce, H)		0,25 M молочная кислота; pH = 3,55 ÷ 4,10			
0,22; —	—			1	[233]
KY-2-8 (Ce, Na)		0,25 M молочная кислота; pH = 3,55 ÷ 4,10			
0,22; —	—				

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус: зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH; изъятая сажа	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{\text{эфф}} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{\text{эфф}}$	Литературный источник
H^+	КУ-2-8 (Рm, Na) 0,22; —	—	0,25 M молочная кислота; pH = 3,48 ÷ 3,61	0,58		[233]
		—	0,02 н. NaCl + 0,01 M ЭДГА; pH = 3,0	0,20	1	[234]
		30		0,21 ± 0,02	1	[235]
		54		1,1 ± 0,2	1	[235]
	КУ-2-8 (Eu, Na) 0,224; —	83		2,4 ± 0,4	1	[235]
		—		0,20	1	[234]
		30		0,20 ± 0,02	1	[235]
		—		0,18 ± 0,03	1	[235]
	—; —	—	0,02 н. NaCl + 0,01 M ЭДГА; pH = 4,4	1,4 ± 0,2	1	[235]
		—	0,02 н. NaCl + 0,0136 M Cit; pH = 4,4	1,8	1	[234]
		30		1,8 ± 0,2	1	[235]
		—	pH = 4,4	1,80	1	[234]
	0,224; —	—	0,02 н. NaCl + 0,0142 M Cit; pH = 4,4	1,80	1	[234]
		—	0,02 н. NaCl + 0,0136 M Cit; pH = 4,4	1,80	1	[234]
		—	0,02 н. NaCl + 0,0142 M Cit; pH = 4,4	1,80	1	[234]
		30	0,1 н. NaCl + 0,1 M Cit; pH = 3,0	3,0 ± 0,2	1	[235]
—; —	КУ-2-8 (Ce, Na) —; — —; — 0,224; —	30	0,078 н. NaCl + 0,01 M ЭДГА; pH = 3,0 0,02 н. NaCl + 0,01 M ЭДГА; pH = 3,7 0,078 н. NaCl + 0,01 M ЭДГА; pH = 3,0 0,02 н. NaCl + 0,01 M ЭДГА; pH = 3,7	0,54 ± 0,07 0,15 ± 0,01 0,54 0,15	1 1 1 1	[235] [235] [234] [234]

0,114; —	—	0,078 н. NaCl + 0,01 М ЭДТА; рН=3,0 0,02 н. NaCl + 0,01 М ЭДТА; рН=3,7	0,54	1	[234]
КУ-1Г (К) (обаб. 0,05 н. раствором КОН) 0,240; до 0,5	—	0,3 н. CH ₃ COOH	1,4	1	[236]
КУ-1Г (К) (обаб. 0,1 н. раствором КОН) 0,240; до 0,5	—		1,6	1	[236]
КУ-1Г (К) (обаб. 0,5 н. раствором КОН) 0,240; до 0,5	—		0,77	1	[236]
КУ-1Г (К) (обаб. 0,1 н. раствором КОН) 0,240; до 0,5	—	1,0 н. CH ₃ COOH	7,7	1	[236]
КУ-1Г (К) (обаб. 0,1 н. раствором КОН) 0,240; до 0,5	20	0,5 н. винная кислота	2,3	1	[237]
КВ-4П-2 (Са)			3,5	1	[237]
0,38; 0,20			2,0	1	[237]
0,38; 0,37			1,8	1	[237]
0,38; 0,47			2,2	1	[237]
0,38; 0,54			1,5	1	[237]
0,38; 0,76			1,6	1	[237]
0,38; 0,84			1,4	1	[237]
0,38; 0,52			1,9	1	[237]
0,38; 0,16			1,1	1	[237]
0,38; 0,26		0,25 н. винная кислота	1,4	1	[237]
0,38; 0,34			1,2	1	[237]
0,38; 0,49			0,8	1	[237]
0,38; 0,61			0,9	1	[237]
0,38; 0,70					
0,38; 0,81					

Сорбируе- мый ион, вещество	Иониг (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{эфф} \times$ $\times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{эфф}$	Литера- турный источник
H^+	0,38; 0,91	—	0,10 н. винная кислота	0,8	1	[237]
	0,38; 0,12			0,9	1	[237]
	0,38; 0,20			1,2	1	[237]
	0,38; 0,27			0,7	1	[237]
	0,38; 0,41			0,9	1	[237]
	0,38; 0,54			0,9	1	[237]
	0,38; 0,68			0,8	1	[237]
	0,38; 0,74			0,7	1	[237]
	0,38; 0,88			0,6	1	[237]
	0,38; 0,96			0,9	1	[237]
	0,38; 0,09	—	0,05 н. винная кислота	0,4	1	[237]
	0,38; 0,11			0,5	1	[237]
	0,38; 0,13			0,2	1	[237]
	0,38; 0,20			0,2	1	[237]
	0,38; 0,30			0,3	1	[237]
	0,38; 0,47			0,3	1	[237]
	0,38; 0,57			0,3	1	[237]
	0,38; 0,78			0,4	1	[237]
	0,38; 0,85			0,4	1	[237]
	0,38; 0,92			0,6	1	[237]
	0,38; 0,98	—	0,10 н. винная кислота	0,8	1	[237]
	0,20; до 0,95			0,46	1	[237]
	0,38; до 0,95			0,84	1	[237]
	0,625; до 0,95			1,25	1	[237]
	КБ-4П-2 (Na)					
	0,20; 0,28			1,2	1	[230]
	0,20; 0,37			1,7	1	[230]
	0,20; 0,44			0,3	1	[230]
	0,20; 0,61			0,3	1	[230]
	0,20; 0,70			0,3	1	[230]

0,20; 0,25	0,9	1	[230]
0,20; 0,30	0,7	1	[230]
0,20; 0,35	0,5	1	[230]
0,20; 0,92	1,4	1	[230]
0,20; 0,23	0,9	1	[230]
0,20; 0,28	0,6	1	[230]
0,20; 0,33	0,5	1	[230]
0,20; 0,87	1,0	1	[230]
0,20; 0,26	1,0	1	[230]
0,20; 0,30	0,6	1	[230]
0,20; 0,79	1,4	1	[230]
0,20; 0,99	1,6	1	[230]
0,20; 0,34	1,7	1	[230]
0,20; 0,47	1,7	1	[230]
0,20; 0,74	1,1	1	[230]
0,20; 0,92	1,3	1	[230]
0,20; 0,37	2,0	1	[230]
0,20; 0,43	1,5	1	[230]
0,20; 0,85	1,9	1	[230]
0,20; 0,92	1,3	1	[230]
0,20; 0,37	2,1	1	[230]
0,20; 0,44	1,6	1	[230]
0,20; 0,78	1,4	1	[230]
0,20; 0,87	1,1	1	[230]
0,20; 0,41	2,4	1	[230]
0,20; 0,57	2,8	1	[230]
0,20; 0,84	1,9	1	[230]
0,20; 0,95	1,6	1	[230]
0,20; 0,48	3,7	1	[230]
0,20; 0,56	2,8	1	[230]
0,20; 0,81	1,4	1	[230]
0,20; 0,94	1,5	1	[230]
0,20; 0,42	2,4	1	[230]
0,20; 0,50	2,0	1	[230]
0,20; 0,89	2,4	1	[230]
0,20; 0,98	2,1	1	[230]
0,2 н. CH_3COOH			
0,5 н. CH_3COOH			
1,0 н. CH_3COOH			
0,1 н. HCOOH			
0,2 н. HCOOH			
0,5 н. HCOOH			
1,0 н. HCOOH			
0,1 н. CH_2ClCOOH			
0,2 н. CH_2ClCOOH			

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{\text{эфф}} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{\text{эфф}}$	Литературный источник
H^+	0,20; 0,45	25	0,5 н. CH_3COOH	3,1	1	[230]
	0,20; 0,54			2,4	1	[230]
	0,20; 0,85			1,9	1	[230]
	0,20; 0,96		1,0 н. CH_3COOH	1,7	1	[230]
	0,20; 0,51			4,2	1	[230]
	0,20; 0,72			5,1	1	[230]
	0,20; 0,92		0,1 н. HCl	2,7	1	[230]
	0,20; 0,45			3,2	1	[230]
	0,20; 0,53			2,5	1	[230]
	0,20; 0,80		0,2 н. HCl	1,5	1	[230]
	0,20; 0,93			1,5	1	[230]
	0,20; 0,44			3,1	1	[230]
	0,20; 0,50		0,5 н. HCl	2,0	1	[230]
	0,20; 0,83			1,7	1	[230]
	0,20; 0,94			1,6	1	[230]
	0,20; 0,55		1,0 н. HCl	5,2	1	[230]
	0,20; 0,66			4,3	1	[230]
	0,20; 0,82			1,6	1	[230]
Li^+	0,20; 0,94	25	Водный раствор соли лития	1,8	1	[230]
	0,20; 0,65			8,0	1	[230]
	0,20; 0,75			6,0	1	[230]
	0,20; 0,90		Водно-спиртовый раствор (10 % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) соли лития	2,4	1	[230]
	КУ-2-8 (H)			2,44	1	[238]
	0,383; —			1,95	1	[238]
	0,382; —		Водно-спиртовый раствор (30 % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) соли лития	1,70	1	[238]
	0,378; —		Водно-спиртовый раствор (70 % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) соли лития	1,43	1	[238]
	0,358; —					

КБ-4П-2 (H)	25	Водный раствор соли лития	0,339	1	[238]
0,372; -		Водно-спиртовый раствор	0,297	1	[238]
0,372; -		(10 % C ₃ H ₇ OH) соли лития			
0,368; -		Водно-спиртовый раствор	0,184	1	[238]
		(30 % C ₃ H ₇ OH) соли лития			
Na ⁺	-	0,1 н. LiCl	0,30		[229]
КУ-2 (Mn)	7	0,2 н. Na ₂ SO ₄	5,4	1	[228]
КУ-2-4 (Cu)	15		6,8	1	[228]
~0,25; до 0,9	20		9,4	1	[228]
	30		11,5	1	[228]
	42		13	1	[228]
~0,25; до 0,9	7	0,5 н. Na ₂ SO ₄	6,1	1	[228]
	15		9,5	1	[228]
	20		11	1	[228]
	30		16	1	[228]
	42		20	1	[228]
~0,25; до 0,9	7	1,0 н. Na ₂ SO ₄	6,8	1	[228]
	15		10,5	1	[228]
	20		12	1	[228]
	30		17	1	[228]
	42		22	1	[228]
~0,25; до 0,9	20	2,0 н. Na ₂ SO ₄	11,5	1	[228]
	42		20	1	[228]
КУ-2-8 (Mn)	-	0,1 н. NaCl	1,13		[229]
КУ-2-8 (Eu, Na)	30	0,02 н. NaCl; pH=3,0	4,0 ± 0,6	1	[235]
КУ-2-8 (Ce, Na)	30		4,3 ± 0,8	1	[235]
КУ-2-8 (H)	30				
0,374; -	25	Водный раствор соли натрия	4,25	1	[238]
0,372; -		Водно-спиртовый раствор	3,67	1	[238]
0,366; -		(10 % C ₃ H ₇ OH) соли натрия			
		Водно-спиртовый раствор	3,45	1	[238]
		(30 % C ₃ H ₇ OH) соли натрия			
0,354; -		Водно-спиртовый раствор	2,95	1	[238]
		(70 % C ₃ H ₇ OH) соли натрия			

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма) : радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, pH; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{\text{эфф}}$	Литературный источник
Na^+	0,15–0,25; 0,51	20	Водно-спиртовой раствор (50 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 0,01 н. NaCl	1,5	1	[239]
	0,15–0,25; 0,78			1,7	1	[239]
	0,15–0,25; 0,93			3,0	1	[239]
	0,25–0,5; 0,43			1,7	1	[239]
	0,25–0,5; 0,51			1,5	1	[239]
	0,25–0,5; 0,68			2,0	1	[239]
	0,25–0,5; 0,81			1,7	1	[239]
	0,25–0,5; 0,97			1,2	1	[239]
	0,5–0,75; 0,41			4	1	[239]
	0,5–0,75; 0,46			2	1	[239]
	0,5–0,75; 0,61			4,5	1	[239]
	0,5–0,75; 0,71			3,5	1	[239]
	0,5–0,75; 0,87			13,0	1	[239]
	0,5–0,75; 0,92			10	1	[239]
	0,5–0,75; 0,97			8	1	[239]
	0,15–0,25; 0,52		Водно-спиртовой раствор (50 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 0,02 н. NaCl	3,2	1	[239]
	0,15–0,25; 0,79			2,8	1	[239]
	0,15–0,25; 0,93			6,0	1	[239]
	0,25–0,5; 0,45			13	1	[239]
	0,25–0,5; 0,51			8	1	[239]
	0,25–0,5; 0,68			7	1	[239]
	0,25–0,5; 0,84			8	1	[239]
	0,25–0,5; 0,97			6	1	[239]
	0,5–0,75; 0,41			19	1	[239]
	0,5–0,75; 0,47			15	1	[239]
	0,5–0,75; 0,60			14	1	[239]
	0,5–0,75; 0,74			14	1	[239]

0,5-0,75; 0,84	14	1	[239]
0,5-0,75; 0,95	14	1	[239]
0,5-0,75; 0,98	14	1	[239]
0,15-0,25; 0,62	13,5	1	[239]
0,15-0,25; 0,79	13,0	1	[239]
0,15-0,25; 0,87	13,0	1	[239]
0,15-0,25; 0,93	12,0	1	[239]
0,25-0,5; 0,44	16	1	[239]
0,25-0,5; 0,57	16	1	[239]
0,25-0,5; 0,75	15	1	[239]
0,25-0,5; 0,91	16	1	[239]
0,5-0,75; 0,45	32	1	[239]
0,5-0,75; 0,56	22	1	[239]
0,5-0,75; 0,67	25	1	[239]
0,5-0,75; 0,80	25	1	[239]
0,5-0,75; 0,93	25	1	[239]
0,15-0,25; 0,67	21	1	[239]
0,15-0,25; 0,81	17	1	[239]
0,15-0,25; 0,94	13,5	1	[239]
0,25-0,5; 0,52	29	1	[239]
0,25-0,5; 0,73	25	1	[239]
0,25-0,5; 0,83	25	1	[239]
0,25-0,5; 0,94	20	1	[239]
0,5-0,75; 0,43	130	1	[239]
0,5-0,75; 0,71	130	1	[239]
0,5-0,75; 0,79	100	1	[239]
0,5-0,75; 0,90	50	1	[239]
0,5-0,75; 0,96	30	1	[239]
0,15-0,25; 0,70	25,0	1	[239]
0,15-0,25; 0,87	17,0	1	[239]
0,15-0,25; 0,97	16,0	1	[239]
0,25-0,5; 0,64	140	1	[239]

Водно-спиртовый раствор
(50 % C₂ H₅ OH) 0,05 н. NaCl

Водно-спиртовый раствор
(50 % C₂ H₅ OH) 0,1 н. NaCl

Водно-спиртовый раствор
(50 % C₂ H₅ OH) 0,2 н. NaCl

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	T, °C	Исходный раствор: концентрация; рН; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{эфф} \times 10^3, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{эфф}$	Литературный источник
Na ⁺	0,25–0,5; 0,79			90	1	[239]
	0,25–0,5; 0,88			25	1	[239]
	0,25–0,5; 0,96			23	1	[239]
	0,5–0,75; 0,60			200	1	[239]
	0,5–0,75; 0,73			160	1	[239]
	0,5–0,75; 0,83			140	1	[239]
	0,5–0,75; 0,90			62	1	[239]
	0,5–0,75; 0,95			32	1	[239]
	KY-2-12 (Cu)					
	0,25; до 0,7	15	0,2 н. Na ₂ SO ₄	1,6	1	[228]
		22		2,3	1	[228]
		30		2,8	1	[228]
		42		3,5	1	[228]
		7	0,5 н. Na ₂ SO ₄	1,8	1	[228]
		15		2,4	1	[228]
		22		3,0	1	[228]
KY-23-15 (Cu) (60 % пробообр.) 0,26; до 0,95 0,26; до 0,90 0,26; до 0,85		30		3,3	1	[228]
		42		3,7	1	[228]
		7	1,0 н. Na ₂ SO ₄	2,4	1	[228]
		15		3,0	1	[228]
		22		3,2	1	[228]
		30		4,1	1	[228]
		42		4,8	1	[228]
		22	2,0 н. Na ₂ SO ₄	3,3	1	[228]
		42		5,0	1	[228]
		–	1 н. NaCl	7,25	1	[240]
			0,5 н. NaCl	5,73	1	[240]
			0,25 н. NaCl	3,10	1	[240]

0,26; дс 0,80	0,125 н. NaCl	1,87	1	[240]
0,26; дс 0,60	0,05 н. NaCl	0,76	1	[240]
КБ-4П-2 (Н)				
0,364; -	25 Водный раствор соли натрия	0,121	1	[238]
0,362; -	Водно-спиртовый раствор	0,075	1	[238]
	(10 % C_3H_7OH) соли натрия			
0,360; -	Водно-спиртовый раствор	0,059	1	[238]
	(30 % C_3H_7OH) соли натрия			
КРФ-2 (Н)	- 1 н. $NaNO_3$; pH=3,65	4,0	1	[241]
0,33; 0,50	- 1 н. $NaNO_3$; pH=4,20	0,15	1	[241]
СТ-1 (Н)				
0,28; 0,50	25 Водный раствор соли калия	5,58	1	[238]
КУ-2-8 (Н)	Водно-спиртовый раствор	5,30	1	[238]
0,370; -	(10 % C_3H_7OH) соли калия			
0,369; -	Водно-спиртовый раствор	4,48	1	[238]
0,364; -	(30 % C_3H_7OH) соли калия			
0,351; -	Водно-спиртовый раствор	3,84	1	[238]
	(70 % C_3H_7OH) соли калия			
КУ-23 (Н)	50 Водно-спиртовый раствор	0,187		[242]
0,167; до 0,3	(80 % C_3H_7OH) 0,05 н. КОН,			
	содержащий 70 % олигоэфира			
	60	0,236		[242]
	70	0,310		[242]
	80	0,461		[242]
	60	1,536		[242]
	Водно-спиртовый раствор			
	(80 % C_3H_7OH) 0,05 н. КОН,			
	содержащий 50 % олигоэфира			
	70 Водно-спиртовый раствор	0,410		[242]
	(80 % C_3H_7OH) 0,07 н. КОН,			
	содержащий 70 % олигоэфира			
	60 Водно-спиртовый раствор	2,33		[242]
	(80 % C_3H_7OH) 0,118 н. КОН,			
	содержащий 50 % олигоэфира			

K⁺

Сорбируе- мый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{\text{Эфф}}$ $\times 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{\text{Эфф}}$	Литера- турный источник
K^+	КБ-4П-2 (Н) 0,371; — 0,370; — 0,368; —	25	Водно-спиртовой раствор (80 % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) 0,05 н. КОН	2,37		[242]
			Водный раствор соли калия	0,108	1	[238]
			Водно-спиртовой раствор (10 % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) соли калия	0,059	1	[238]
			Водно-спиртовой раствор (30 % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) соли калия	0,034	1	[238]
	Cs^+ КУ-2 (Mn) КБ-4П-2 (Н) 0,27; — КУ-2-8 (Na) 0,12—0,25; —	—	0,1 н. KCl	1,3		[229]
			$5 \cdot 10^{-4}$ н. CsCl	3,2 ^э *	1	[243]
			1 $M \text{ NH}_4\text{Cl}$	136	2	[244]
			2 $M \text{ NH}_4\text{Cl}$	51	2	[244]
	КБ-4 (Na) 0,12—0,25; —	20	1 $M \text{ NH}_4\text{HCO}_3$	47,5	2	[244]
			2 $M \text{ NH}_4\text{HCO}_3$	32,8	2	[244]
Ag^+	0,25—0,5; — АНКБ-2 (—) 0,34; —	20	1 $M \text{ NH}_4\text{Cl}$	41,6	2	[244]
			2 $M \text{ NH}_4\text{Cl}$	26,6	2	[244]
			0,1 $M \text{ NH}_4\text{HCO}_3$	41,0	2	[244]
			1 $M \text{ NH}_4\text{HCO}_3$	26,0	2	[244]
	АН-511 (—) 0,14; —	—	3 $M \text{ NH}_4\text{HCO}_3$	18,5	2	[244]
			2 $M \text{ NH}_4\text{Cl}$	36,0	2	[244]
			0,2 н. HCl содержащий 0,4 мг/л серебра	0,19		[131]
			0,2 н. HCl содержащий 0,1 мг/л серебра	0,019		[131]

Be ²⁺	АНКФ-2Б (H-Cl)	25	0,1 M BeF ₂	12,5	1	[245]
	—; 0,5–0,9	40		18,5	1	[245]
		60		27,0	1	[245]
Mg ²⁺	АНКФ-3Г (H-Cl)	25	0,1 M BeF ₂	25,0	1	[245]
	—; 0,5–0,9	40		37,0	1	[245]
		60		42,5	1	[245]
		—	0,1 M BeF ₂ + 0,05 M HF	30	1	[245]
		—	0,1 M BeF ₂ + 0,1 M HF	35	1	[245]
		—	0,1 M BeF ₂ + 0,05 M NH ₄ F	28	1	[245]
		—	0,1 M BeF ₂ + 0,1 M NH ₄ F	32	1	[245]
		—	0,1 M BeF ₂	15	1	[245]
	КУ-2-8 (H)	25	Водный раствор соли магния	2,66	1	[238]
	0,361; —		Водно-спиртовый раствор (10 % C ₃ H ₇ OH) соли магния	2,58	1	[238]
Ca ²⁺			Водно-спиртовый раствор (30 % C ₃ H ₇ OH) соли магния	2,20	1	[238]
			Водно-спиртовый раствор (70 % C ₃ H ₇ OH) соли магния	1,97	1	[238]
	КБ-4П-2 (H)	25	Водный раствор соли магния	0,370	1	[238]
	0,358; —		Водно-спиртовый раствор (10 % C ₃ H ₇ OH) соли магния	0,334	1	[238]
	0,357; —		Водно-спиртовый раствор (30 % C ₃ H ₇ OH) соли магния	0,285	1	[238]
	0,349; —					
	КУ-1 (K)	—	3,2 н. Ca(NO ₃) ₂	97,4	1	[246]
	0,25–0,5; 0,8					
	КУ-2-8 (K)	—	3,2 н. Ca(NO ₃) ₂	40,3	1	[246]
	0,25–0,5; 0,8					
	КУ-23 (K)	—	3,2 н. Ca(NO ₃) ₂	75,4	1	[246]
	0,25–0,5; 0,8					
	КУ-2-8 (H)	20	0,25 н. раствор тартрата кальция	0,08	1	[257]
	0,2; 0,08					

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{\text{эфф}} \times$ $\times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{\text{эфф}}$	Литературный источник
Ca^{2+}	0,2; 0,13			0,15	1	[237]
	0,2; 0,27			0,18	1	[237]
	0,2; 0,40			0,24	1	[237]
	0,2; 0,66			0,40	1	[237]
	0,2; 0,84			0,45	1	[237]
	0,2; 0,95			0,55	1	[237]
	0,38; 0,06			0,11	1	[237]
	0,38; 0,11			0,35	1	[237]
	0,38; 0,22			0,47	1	[237]
	0,38; 0,38			0,81	1	[237]
	0,38; 0,56			0,94	1	[237]
	0,38; 0,72			0,94	1	[237]
	0,38; 0,94			1,87	1	[237]
	0,2; 0,10		0,083 н. раствор тартрата кальция	0,20	1	[237]
	0,2; 0,28			0,57	1	[237]
	0,2; 0,38			0,36	1	[237]
	0,2; 0,45			0,32	1	[237]
	0,2; 0,70			0,48	1	[237]
	0,2; 0,80			0,36	1	[237]
	0,2; 0,92			0,44	1	[237]
	0,38; 0,08			0,26	1	[237]
0,05 н. раствор тартрата кальция	0,38; 0,15			0,72	1	[237]
	0,38; 0,31			0,86	1	[237]
	0,38; 0,38			0,86	1	[237]
	0,38; 0,61			1,24	1	[237]
	0,38; 0,76			1,19	1	[237]
	0,38; 0,92			1,54	1	[237]
	0,2; 0,17			0,44	1	[237]
	0,2; 0,38			1,18	1	[237]
	0,2; 0,55			0,88	1	[237]
	0,2; 0,67			0,86	1	[237]

Sr ²⁺	0,2; 0,81 0,2; 0,90 0,38; 0,12 0,38; 0,38 0,38; 0,50 0,38; 0,62 0,38; 0,75 0,38; 0,82 0,38; 0,92 KV-2-8 (Na) 0,14-0,30; —	30	0,01 н. Sr(NO ₃) ₂ + 0,18 н. NaCl	3,2 ± 0,8 3,5 ± 0,8	2 1	[247] [247]
Ba ²⁺	KPФ-2 (H) 0,19; 0,50	—	0,4 н. Ba(NO ₃) ₂ ; pH=2,8	2,1	1	[241]
Co ²⁺	ЭДЭ-10П (ОН/NO ₃) 0,397; —	24	0,1 н. Co(NO ₃) ₂	0,053	1	[248]
Ni ²⁺	ЭДЭ-10П (NO ₃) KV-2 (H) 0,2; —	—	0,005 M раствор соли кобальта	0,053	1	[249]
	0,35; — KV-2 (Nz) ~0,22; — KV-2-8 (Na) ~0,22; —	30 90 180	0,2 M NiSO ₄ + 0,2 н. H ₂ SO ₄	17 32 55 200		[250] [250] [250] [250]
		—	0,14 н. NiSO ₄ + 0,11 н. H ₂ SO ₄	7,5	1	[252]
		20	0,2 н. раствор соли никеля	7,5	1	[252; 253]
		30	0,2 н. раствор соли никеля	8,6	1	[253]
		40		13,0	1	[253]
		60		20	1	[253]
	KV-2-8 (Mg) ~0,22; —	20 40	0,2 н. раствор соли никеля	3,3 5,0	1 1	[253] [253]
	KV-2 (Na)	60	Водно-спиртовый раствор (50 % C ₂ H ₅ OH), 0,2 н. Ni ²⁺	1,07 1,39	1 1	[253] [252]

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; рН; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{\text{Эф}} \times 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{\text{Эф}}$	Литературный источник
Ni^{2+}						
$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	ЭДЭ-10П (ОН/ NO_3)	24	Водно-спиртовой раствор (75 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 0,2 н. Ni^{2+} 0,1 н. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,072	1	[252]
	ВПК (Na/—)			0,064	1	[248, 249]
	0,05; 0,50	27	0,05 н. NiCl_2	7,2	1	[47]
	ВПК (Na/—)	27	0,05 н. NiCl_2	1,4	1	[47]
	0,05; 0,50	—	0,05 н. NiCl_2	5,2	1	[47]
	ВПК (H/—)	—	0,05 н. NiCl_2	1,1	1	[47]
	0,04; 0,50	—	0,05 н. NiCl_2	1,7	1	[47]
	ВПК (Na/—)	20	0,2 н. раствор соли никеля	0,9	1	[253]
	0,04; 0,50	30		1,73	1	[253]
	ВПК (Zn/—)	40		2,94	1	[253]
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	0,05; 0,50	60	0,05 н. NiCl_2	4,6	1	[253]
	КУ-2-8 (Na)					
	~0,22; —	20	0,2 н. раствор соли никеля	0,358	1	[253]
	КУ-2-8 (Mg)	40		0,793	1	[253]
	~0,22; —	60		2,11	1	[253]
	КУ-2 (Na)	—	Водно-спиртовой раствор (50 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 0,2 н. Ni^{2+}	0,28	1	[252]
	—; —		Водно-спиртовой раствор (75 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 0,2 н. Ni^{2+}	0,077	1	[252]
	~0,22; —		0,2 н. раствор этилендиамина никеля	0,9	1	[251, 252]
	КУ-2-8 (Na)	20	0,2 н. раствор соли никеля	0,4	1	[253]
	~0,22; —					

KV-2-8 (Mg)	30	0,43	1	[253]
	40	1,36	1	[253]
	60	2,48	1	[253]
KV-2 (Na)	20	0,095	1	[253]
	40	0,378	1	[253]
	60	0,836	1	[253]
KV-2 (Na)	— ; —	0,011	1	[252]
	~0,22; —			
	KV-2-4 (H)	0,4	1	[251, 252]
KV-2-8 (Na)	0,36; —			
	~0,22; —	45 ± 25	1	[266]
KV-2-8 (Mg)	20	7,2	1	[251]
	30	8	1	[253]
	40	1,23	1	[253]
KV-2-8 (Mg)	60	1,86	1	[253]
	20	4,6	1	[253]
	40	8,7	1	[253]
KV-2-8 (Na)	60	1,0	1	[253]
	—	1,3	1	[252]
	—	0,78	1	[252]
KB-4П-2 (H)	20	22,5	1	[255]
	0,438; до 0,4	18,0	1	[255]
	0,170; до 0,4	2,9	1	[255]
KB-4П-2 (Na)	20	2,0	3	[256]
	0,438; до 0,5	3,1	3	[256]
	0,208; до 0,5	2,6	3	[256]
	40	0,80	3	[256]

Сорбируе- мый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{эф}$ \times $\times 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{эф}$	Литера- турный источник
Cu^{2+}	0,125; до 0,5 КБ-4П-2 (Н) ~0,22; —	40	$3,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл CuSO_4	0,32	3	[256]
	КБ-4 (—)	—	Моделный раствор морской воды: 1,5 мг/л меди	$8,2 (\bar{D}_a)$ $1,66 (\bar{D}_i)^{s*}$ $1,5^{1*}$ $1,4^{1*}$	1	[257] [257] [258] [258]
	КБС (Na) (2,1 % серы) 0,40; —	25 50 80	0,0025—0,01 M раствор соли меди	$7,1 \pm 0,7$ $9,0 \pm 0,9$ $18,0 \pm 1,80$		[259] [259] [259]
	КБС (Na) (5,2 % серы) 0,40; —	25 50 80	0,0025—0,01 M раствор соли меди	$1,4 \pm 0,14$ $5,0 \pm 0,5$ $16,0 \pm 1,6$		[259] [259] [259]
	КФ-1-8 (Na) КФ-7 (Na) КФ-11-15 (Na) (100 % порообр.) КФП-4 (Na) КФП-8 (Na) КФП-16 (Na) AB-16 (NO_3) 0,275; — AB-16 (Cl) 0,26; — AB-16 (OH/Cl) 0,22; — AB-16 (OH/Cl)	25 25 25 25 25 25 25 17 17 17	0,1 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 н. CuCl_2 0,1 н. CuCl_2 0,1 н. CuCl_2	0,022 0,129 0,970 0,359 0,119 0,455 0,076 0,087 0,015	3 3 3 3 3 3 1 1 1	[260] [260] [261] [261] [261] [261] [248] [248] [248]

0,275; —	22	0,1 н. раствор соли меди	0,042	1	[248]
AB-16 (CO ₃)	36		0,060	1	[248]
AB-17-8 (CO ₃)	53		0,070	1	[248]
АН-31 (NO ₃)	—	—	64		[262]
0,443; —	—	—	33		[262]
0,56; —	17	0,1 н. раствор соли меди	0,10	1	[248]
	35		1,52	1	[248]
	50		0,41	1	[248]
0,25 ÷ 0,5; —	17	0,01 н. Cu (NO ₃) ₂	0,52	1	[248]
		0,05 н. Cu (NO ₃) ₂	0,23	1	[248]
		0,3 н. Cu (NO ₃) ₂	0,29	1	[248]
АН-31 (—)	—	Моделный раствор морской воды:	0,48	1	[248]
		1,5 мг/л меди	41*	1	[258]
			21*		[258]
АН-31 (Cl)	—	3,7 мг/л меди; pH = 2,6	0,047		[263]
0,27–0,55; —	—		2–51*		[263]
АН-31 (OH/Cl)	—	1,0 мг/л меди; pH = 5,0			
0,27–0,55; —	17	0,1 н. раствор соли меди	0,010	1	[248]
АН-2Ф (NO ₃)	—	—	118		[262]
0,32; —	—				
АН-2Ф (CO ₃)	—	6 мг/л меди + 0,5 н. HCl	5,51*	1	[133]
АНКБ-2 (—)	—		5,51*		[133]
0,24; —			6,41*	1	[133]
0,33; —			5,21*		[133]
0,45; —			6,11*	1	[133]
			6,01*		[133]
0,45; —		2,5 мг/л меди + 0,5 н. HCl	6,11*		[133]
0,24; —		2,5 мг/л меди; pH = 1,3	1,31*		[133]
		2,5 мг/л меди; pH = 4,2	1,61*		[133]
		2,5 мг/л меди; pH = 5,5	1,71*		[133]
0,33; —		2,5 мг/л меди; pH = 1,1	1,11*		[133]
		2,5 мг/л меди; pH = 1,7	1,31*		[133]

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	T, °C	Исходный раствор: концентрация; рН; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{Эфф} \times 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{Эфф}$	Литературный источник	
Cu ²⁺	С,37; —	—	0,8 г/м меди; 0,1 ÷ 0,2 н. HCl	1,7 ^{1*}	[264]	[264]	
	С,45; —			1,6 ^{1*}			
	АНКБ-50 (—)		Модельный раствор морской воды: 1,5 мг/л меди	1,8 ^{1*}	[258]	[258]	
	АНКФ-1 (—)			3 ^{2*}			
	АМОХ (—)			1 ^{1*}			
	ПА-12 (—)			2 ^{1*}			
	ЭДЭ-10П (NO ₃)		17	0,1 н. раствор соли меди	0,075	[248]	[248]
	С,43; —						
	ЭДЭ-10П (ОН/NO ₃)						
	С,43; —						
ЭДЭ-10П (NO ₃)	—	0,1 н. раствор [Cu (NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	0,033	[248]	[248]		
С,429; —							
ЭДЭ-10П (ОН/NO ₃)							
С,424; —							
ЭДЭ-10П (NO ₃)	20	0,0433 M CuCl ₂ 0,0807 M CuCl ₂ 0,385 M CuCl ₂ 0,775 M CuCl ₂ 0,0433 M CuCl ₂ 0,0807 M CuCl ₂ 0,385 M CuCl ₂ 0,775 M CuCl ₂ 0,0433 M CuCl ₂ 0,0807 M CuCl ₂ 0,385 M CuCl ₂ 0,0807 M CuCl ₂	0,0915 0,0836 0,634 1,42 0,0284 0,0344 0,270 0,47 3,3 ^{1*} 0,028 0,078 0,116 0,208	[265] [265] [265] [265] [265] [265] [265] [265] [265] [265] [265] [265] [265]			
С,75; —							
0,40; —							
—							
0,20; —							
—							
0,75; —							
—							
—							
—							
—							

80	0,428; —	0,0807 <i>M</i> CuCl ₂ ; <i>I</i> = 0,15	0,333	1	[265]
20	—	0,0807 <i>M</i> CuCl ₂ ; <i>I</i> = 1,5	0,084	1	[265]
—	—	0,0807 <i>M</i> CuCl ₂ ; <i>I</i> = 3,0	0,143	1	[265]
—	—	0,0807 <i>M</i> CuCl ₂ ; <i>I</i> = 6,0	0,131	1	[265]
—	—	1 · 10 ⁻³ — 5 · 10 ⁻³ <i>M</i> раствор соли меди	0,094	1	[265]
—	—	—	0,0457	1	[248, 249]
—	—	—	101	—	[262]
20	0,22; —	0,2 н. раствор соли меди	1,6	1	[253]
30	—	—	3,13	1	[253]
40	—	—	4,26	1	[253]
60	—	—	6,55	1	[253]
20	КУ-2-8 (Mg)	0,2 н. раствор соли меди	1,26	1	[253]
40	—	—	2,36	1	[253]
60	—	—	4,74	1	[253]
—	—	Водно-спиртовой раствор (50 % C ₂ H ₅ OH), 0,2 н. Cu ²⁺	0,328	1	[252]
—	—	Водно-спиртовой раствор (75 % C ₂ H ₅ OH), 0,2 н. Cu ²⁺	0,0178	1	[252]
—	—	0,2 н. раствор этилендиамината меди	—	—	—
25	0,22; — КУ-2-4 (Cu) 0,28; —	5 · 10 ⁻³ <i>M</i> Cu(NO ₃) ₂ + (0,5÷1,0) · 10 ⁻³ <i>M</i> пиридин	1,6	1	[251, 252]
—	—	—	0,8 ± 0,7	1	[266]
25	КУ-1 (NH ₄) 0,75; — 0,375; — 0,187; —	0,04 н. раствор соли цинка	4,31	2	[267]
—	—	—	3,51	2	[267]
40	0,75; — 0,375; — 0,187; —	0,04 н. раствор соли цинка	2,05	2	[267]
—	—	—	6,10	2	[267]
—	—	—	4,46	2	[267]
50	0,75; — 0,375; — 0,187; —	0,04 н. раствор соли цинка	3,32	2	[267]
—	—	—	7,81	2	[267]
—	—	—	7,80	2	[267]
—	—	—	4,98	2	[267]

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	T, °C	Исходный раствор: концентрация; рН; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{\text{эфф}} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{\text{эфф}}$	Литературный источник
Zn^{2+}	ВП-1А (-) 0,20; -	20	0,02-0,12 M р-р соли цинка + 0,8 н. HCl 0,02-0,12 M р-р соли цинка + 5 н. HCl	1,5 ± 0,3		[258]
				2,3 ± 0,5		[258]
				1,9 ± 0,4		[258]
				1,8 ± 0,4		[258]
Cd^{2+}	КУ-1 (NH ₄) 0,75; - 0,375; - 0,187; - 0,75; - 0,375; - 0,187; - 0,75; - 0,375; - 0,187; - КУ-2-8 (Na) 0,22; - КБС (Na) (2,1 % серы) 0,40; - КБС (Na) (5,2 % серы) 0,40; -	195	0,02-0,12 M р-р соли цинка + 3 н. HCl	80 ± 16		[258]
		230	0,02-0,12 M р-р соли цинка + 0,8 н. HCl	110 ± 22		[258]
		25	0,04 н. раствор соли кадмия	5,17	2	[267]
				3,52	2	[267]
		40		2,11	2	[267]
				7,04	2	[267]
				5,85	2	[267]
				3,04	2	[267]
		50		10,50	2	[267]
				7,40	2	[267]
				4,27	2	[267]
		-	0,2 н. раствор Cd(NO ₃) ₂	5,4	1	[251]
		25	0,0025-0,01 M раствор соли кадмия	2,5 ± 0,25		[259]
		50		5,7 ± 0,57		[259]
		80		7,9 ± 0,8		[259]
		25	0,0025-0,01 M раствор соли кадмия	2,2 ± 0,2		[259]
		50		4,7 ± 0,47		[259]
		80		7,1 ± 0,71		[259]

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{\text{Эфф}} \times$ $\times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{\text{Эфф}}$	Литературный источник
Ce^{3+}	КУ-2-8 (H, Na) ($\bar{c}_H = 0,07$) ¹	—	—	0,2	1	[271]
	КУ-2-8 (H, Na) ($\bar{c}_H = 0,13$) ¹	—	—	0,3	1	[271]
	КУ-2-8 (H, Na) ($\bar{c}_H = 0,34$) ¹	—	—	0,3	1	[271]
Nd^{3+}	КУ-1 (NH_4)	30	0,04 н. раствор соли неодима	1,46	2	[270]
	0,187; —			3,03	2	[270]
	0,375; —			3,12	2	[270]
	0,750; —	40		4,67	2	[270]
	0,375; —			3,73	2	[270]
	0,750; —					
	КУ-2-8 (H)	30	$c_{\text{Nd}} = 0,01 \text{ н.},$ $c_{\text{HNO}_3} = 0,4 \text{ н.}$ $c_{\text{Nd}} = 6,6 \cdot 10^{-3} M$	$3,0 \pm 0,5$	2	[247]
	0,28; —					
	КБС-2 (—)	25		$0,26 \pm 0,02$		[272]
		50		$0,86 \pm 0,02$		[272]
		75		$1,20 \pm 0,02$		[272]
		25	$c_{\text{Nd}} = 1,11 \cdot 10^{-2} M$	$0,26 \pm 0,02$		[272]
		50		$0,41 \pm 0,02$		[272]
		75		$0,57 \pm 0,02$		[272]
		25	$c_{\text{Nd}} = 3,3 \cdot 10^{-3} M$	$0,97 \pm 0,02$		[272]
		50		$1,46 \pm 0,02$		[272]
		75		$2,04 \pm 0,02$		[272]
		25	$c_{\text{Nd}} = 6,6 \cdot 10^{-3} M$	$0,26 \pm 0,02$		[272]
		50		$0,46 \pm 0,02$		[272]
		75		$0,73 \pm 0,02$		[272]
		25	$c_{\text{Nd}} = 1,11 \cdot 10^{-2} M$	$0,12 \pm 0,02$		[272]
		50		$0,20 \pm 0,02$		[272]
		75		$0,31 \pm 0,02$		[272]

Eu ³⁺	КБС-6 (H)	25	$c_{Nd} = 6,6 \cdot 10^{-3} M$		0,14±0,02	[272]
		50			0,26±0,02	[272]
	KV-2-2 (Na)	75			0,46±0,02	[272]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{NaClO_4} = 2 M$		4,0	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{HClO_4} = 2 M$		3,6	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		3,8	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		3,2	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		2,3	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		1,4	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		1,3	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		3,8	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{HClO_4} = 1 \div 3 M$		3,6	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H.,$ $c_{Na} = 0,02 H. + ЭДТА$		2,6	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H.,$ $c_{Na} = 0,02 H. + ЭДТА$		1,24	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{NaClO_4} = 2 M$		2,2	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{HClO_4} = 2 M$		2,0	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		1,8	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		0,2	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H., c_{Na} = 0,02 H.,$ $c_{ДТПА} = 0,01 M$		1,2	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H.,$ $c_{Na} = 0,02 H. + ЭДТА$		0,6	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H.,$ $c_{Na} = 0,02 H. + ЭДТА$		0,2	[271]
		-	$c_{Eu} = 1 \cdot 10^{-4} H.,$ $c_{Na} = 0,02 H. + ЭДТА$			

Сорбируе- мый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}} \times$ $\times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{\text{эфф}}$	Литера- турный источник
Eu^{3+}	КУ-2-8 (-)	—	$c_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ н.}, c_{\text{HClO}_4} = 2 \text{ н.}$	2,2 \pm 0,5	2	[273]
			$c_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ н.}, c_{\text{HClO}_4} = 2 \text{ н.},$ $c_{\text{ДПЛА}} = 0,133 \text{ M}$	1,4 \pm 0,3	2	[273]
			$c_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ н.}, c_{\text{Na}} = 0,02 \text{ н.},$ $c_{\text{ДПЛА}} = 0,01 \text{ M}$	0,4	1	[274]
			То же, $\text{pH} = 2,4$	0,25	1	[274]
	КУ-2-8 (H, Na)	30	То же, $\text{pH} = 2,6$	0,3	1	[274]
			То же, $\text{pH} = 3,7$	2,0	1	[274]
			$c_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ н.}, c_{\text{Na}} = 0,02 \text{ н.},$ $c_{\text{ДПЛА}} = 0,01 \text{ M}; \text{pH} = 2,2$	2,2	1	[274]
			То же, $\text{pH} = 2,5$	0,8	1	[274]
	КБС-2 (H)	85	То же, $\text{pH} = 3,0$	0,6	1	[274]
			То же, $\text{pH} = 2,0$	8,3	1	[274]
			То же, $\text{pH} = 2,3$	5,3	1	[274]
			То же, $\text{pH} = 2,5$	1,5	1	[274]
Yb^{3+}	КБС-2 (H)	25	То же, $\text{pH} = 3,0$	1,4	1	[274]
			То же, $\text{pH} = 3,7$	2,5	1	[274]
			$c_{\text{Yb}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,86 \pm 0,02		[272]
				1,26 \pm 0,02		[272]
	КБС-4 (H)	25		1,67 \pm 0,02		[272]
			$c_{\text{Yb}} = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	0,49 \pm 0,02		[272]
				0,68 \pm 0,02		[272]
				1,03 \pm 0,02		[272]
	КБС-4 (H)	25	$c_{\text{Yb}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	1,27 \pm 0,02		[272]
				1,87 \pm 0,02		[272]
				2,61 \pm 0,02		[272]
			$c_{\text{Yb}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,35 \pm 0,02		[272]
		25		0,55 \pm 0,02		[272]
		50		0,81 \pm 0,02		[272]
		75		0,28 \pm 0,02		[272]
		25				[272]

	50				0,37 ± 0,02	[272]
	75				0,58 ± 0,02	[272]
	25		$c_{\text{УБ}} = 6 \cdot 10^{-3} M$		0,21 ± 0,02	[272]
	50				0,27 ± 0,02	[272]
	75				0,54 ± 0,02	[272]
ZrO ²⁺	30		$c_{\text{Zr}} = 0,04 \text{ н.} + c_{\text{HCl}} = 2,0 \text{ н.}$		0,277	2 [270]
					0,390	2 [270]
	50				0,760	2 [270]
	—		Раствор фторцирконата калия		7 ÷ 21	[275]
HfO ²⁺	30		$c_{\text{Hf}} = 0,04 \text{ н.} + c_{\text{HCl}} = 2,0 \text{ н.}$		0,352	2 [270]
					0,585	2 [270]
	50				0,615	2 [270]
Th ⁴⁺	—		5–10 н. раствор HNO ₃ , содержащий торий		1 ² *	1 [276]
UO ₂ ²⁺	—		1 · 10 ⁻³ н. UO ₂ (NO ₃) ₂ , 1,0 н. NaNO ₃		2,2 ² *	1 [241]
			1 · 10 ⁻² н. UO ₂ (NO ₃) ₂ , 1,0 н. NaNO ₃		22 ± 2 ² *	1 [241]
			1 · 10 ⁻² н. UO ₂ (NO ₃) ₂		7,3 ² *	1 [241]
			0,12 н. UO ₂ (NO ₃) ₂		44 ± 3 ² *	1 [241]
	18		раствор 42,8 г/л NaCl + 0,25 г/л Na ₂ CO ₃ , содержащий уран		0,084	1 [277]
	—		0,01 н. UO ₂ (NO ₃) ₂		0,14 ² *	1 [241]
			0,12 н. UO ₂ (NO ₃) ₂		0,39 ² *	1 [241]
	—		0,01 н. UO ₂ (NO ₃) ₂		0,06 ² *	1 [241]
	18		раствор 42,8 г/л NaCl, 0,25 г/л Na ₂ CO ₃ , содержащий уран		0,021	1 [277]
	18		То же		0,017	1 [277]
	18		"		0,011	1 [277]
	18		Раствор 42,8 г/л NaCl, 0,25 г/л Na ₂ CO ₃ , содержащий уран;			

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма) : радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; рН; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $D_{\text{эфф}}$	Литературный источник
UO_2^{2+}						
КФ-11 (Na) 0,13; —			$I=0,0$	0,161	1	[277]
			$I=0,7$	0,084	1	[277]
			$I=2,7$	0,054	1	[277]
			$I=5,2$	0,044	1	[277]
0,224; — 0,13; —		25	$1 \cdot 10^{-4} M$ урана + $0,7 M \text{CH}_3\text{COONa}$ + $0,5 M \text{CH}_3\text{COOH}$; рН = $2 \div 2,4$	$1,9^2 *$	1	[278]
		60		$4,2^2 *$	1	[278]
		40	$1 \cdot 10^{-4} M$ урана + $2,0 M \text{NaNO}_3$; рН = $2 \div 2,4$	$5,6^2 *$	1	[278]
		60		$2,7^2 *$	1	[278]
0,224; — СГ-1-2,5 (H) 0,18; — 0,27; —		60		$4,3^2 *$	1	[278]
				$5,8^2 *$	1	[278]
		—	$0,01 \text{ н. } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0,073	1	[241]
			$0,01 \text{ н. } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 1,0 \text{ н. } \text{NaNO}_3$	0,071	1	[241]
СФ-3 (H) 0,145; — 0,18; — 0,205; —				0,098	1	[241]
		22	Азотнокислый раствор урана	0,30		[279]
		30		0,314		[279]
		40		0,316		[279]
СДФ-2 (H) 0,245; — 0,265; —				0,392		[279]
				0,494		[279]
		22	Азотнокислый раствор урана	0,699		[279]
		30		0,821		[279]
		40		1,016		[279]
		22		0,674		[279]

$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$	ВР-1АП (-) -; до 0,6	25	Азотнокислый раствор плутония	0,14 0,44	1 1	[280] [280]
Cl^-	АВ-16 (ОН/Сl) ($\bar{c}_{\text{ОН}}/\bar{c}_{\text{Cl}} = 1:1$, АН-18 (ОН)	50				
		17	0,1 н. CuCl_2 $1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl $5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl 0,01 н. HCl 0,05 н. HCl	0,0172 1,1* 1,2* 1,9* 8,7*	1 1 1 1 1	[248] [281, 282] [281, 282] [281, 282] [281, 282]
	АН-21 (ОН)	-	0,1 н. HCl $1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl $5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl 0,01 н. HCl 0,05 н. HCl	0,013 0,010 0,016 0,026 0,063	1 1 1 1 1	[281, 282] [281, 282] [281, 282] [281, 282] [281, 282]
	АН-22-4 (-) 0,335; -	-	$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl $2 \cdot 10^{-3}$ н. HCl $5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl 0,01 н. HCl 0,03 н. HCl 0,05 н. HCl	0,033 0,066 0,087 0,10 0,093 0,11	1 1 1 1 1 1	[282] [282] [282] [282] [282] [282]
	0,345; -	-	$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl $2 \cdot 10^{-3}$ н. HCl $5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl 0,01 н. HCl 0,03 н. HCl 0,05 н. HCl	0,057 0,11 0,15 0,17 0,17 0,27	1 1 1 1 1 1	[282] [282] [282] [282] [282] [282]
	АН-22-6 (-) 0,185; -	-	$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl $2 \cdot 10^{-3}$ н. HCl $5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl 0,01 н. HCl 0,03 н. HCl 0,05 н. HCl	0,019 0,033 0,046 0,057 0,076 0,081	1 1 1 1 1 1	[232] [232] [232] [232] [232] [232]
	АН-22-6 (ОН)	-	$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,017	1	[231, 283]

Сорбиру- емый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{эфф} \times$ $\times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения для $\bar{D}_{эфф}$	Литера- турный источник
Cl^-	АН-22-8 (-) 0,350; -	-	$2 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,035	1	[281, 283]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,051	1	[281, 283]
			0,01 н. HCl	0,060	1	[281, 283]
			0,03 н. HCl	0,075	1	[281, 283]
			0,05 н. HCl	0,093	1	[281, 283]
	АН-80-10П (CH_3COO) 0,265; - АН-221-12 (-) 0,33; -	-	$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,014	1	[282]
			$2 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,018	1	[282]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,024	1	[282]
			0,01 н. HCl	0,028	1	[282]
			0,03 н. HCl	0,040	1	[282]
	АН-511-12 (-) 0,295; -	-	0,05 н. HCl	0,057	1	[282]
			0,1 н. HCl	0,087	1	[282]
			0,01 н. KCl	7,8		[284]
			$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	8,7 [*]	1	[283]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,081	1	[283]
		-	0,01 н. HCl	0,22	1	[283]
			0,03 н. HCl	0,87	1	[283]
			0,05 н. HCl	1,6	1	[283]
			$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	10 ^{1*}	1	[283]
			$3 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,040	1	[283]
		-	$6,5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,09	1	[283]
			0,01 н. HCl	0,30	1	[283]
			0,04 н. HCl	0,80	1	[283]
			0,07 н. HCl	3,0	1	[283]
			$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	4,9 ^{1*}	1	[283]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl	0,011	1	[283]

	0,01 н. HCl		0,031	1	[283]
	0,03 н. HCl		0,080	1	[283]
	0,05 н. HCl		0,28	1	[283]
АН-521-12 (-) 0,39; -	1 · 10 ⁻³ н. HCl		1,9 ¹ *	1	[283]
	5 · 10 ⁻³ н. HCl		0,018	1	[283]
	0,01 н. HCl		0,049	1	[283]
	0,03 н. HCl		0,49	1	[283]
	0,05 н. HCl		1,0	1	[283]
АМ-6 (-)	1 · 10 ⁻³ н. HCl		0,60	1	[285]
	3 · 10 ⁻³ н. HCl		0,65	1	[285]
	7 · 10 ⁻³ н. HCl		0,70	1	[285]
	0,01 н. HCl		0,75	1	[285]
	0,03 н. HCl		0,95	1	[285]
АМ-7 (-)	1 · 10 ⁻³ н. HCl		0,09	1	[285]
	3 · 10 ⁻³ н. HCl		0,10	1	[285]
	7 · 10 ⁻³ н. HCl		0,20	1	[285]
	0,01 н. HCl		0,25	1	[285]
	0,03 н. HCl		0,45	1	[285]
	0,07 н. HCl		0,70	1	[285]
	0,1 н. HCl		1,5	1	[285]
	0,01 н. KCl		11,2		[284]
ЭДЭ-10П (CH ₃ COO) 0,318; -	50	0,5-0,7 н. HNO ₃	0,80	1	[280]
	20	1 г/л H ₃ BO ₃	8,0		[286]
[B(OH) ₄] ⁻ АНБ-11Г (ОН) АНПК-31 (ОН)	-	1 г/л H ₃ BO ₃ ; pH=7	0,01	1	[287]
	0,5; -				
ClO ₄ ⁻ ВП-1А (Cl) 0,2; -	20		1,6		[268]
	180		67		[268]
C ¹¹⁰⁰ - АН-18-6 (ОН) 0,205; -	30	0,324 % HCOOH в среде формалина (37,4 % CH ₂ O)	0,43 ÷ 0,48	1	[288]

Сорбируемое ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH ; ионная сила	Коэффициент диффузии $D_{эфф} \times 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{эфф}$	Литературный источник
CHOO^-	0,315; —	—	0,053 % HCOON в среде формалина (37,4 % CH_2O)	0,75	1	[288]
SO_4^{2-}	АН-18 (—)	—	0,324 % HCOON в среде формалина (21,0 % CH_2O)	1,7	1	[288]
			$1 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	1,01*	1	[281]
			$4 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,010	1	[281]
			0,01 н. H_2SO_4	0,042	1	[281]
			0,05 н. H_2SO_4	0,28	1	[281]
	АН-21 (—)	—	$1 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	4,71*	1	[281]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,063	1	[281]
			0,01 н. H_2SO_4	0,20	1	[281]
			0,05 н. H_2SO_4	1,1	1	[281]
	АН-22-2 (—)	—	$1 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,063	1	[281]
			$2 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,10	1	[281]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,18	1	[281]
			0,05 н. H_2SO_4	2,0	1	[281]
	АН-22-6 (—)	—	$1 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,014	1	[281]
			$2 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,018	1	[281]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,032	1	[281]
			0,01 н. H_2SO_4	0,071	1	[281]
			0,05 н. H_2SO_4	0,20	1	[281]
			0,05 н. H_2SO_4	0,28	1	[281]
	АН-22-8 (—)	—	$1 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	6,71*	1	[281]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,016	1	[281]
			0,01 н. H_2SO_4	0,032	1	[281]
			0,03 н. H_2SO_4	0,11	1	[281]
			0,05 н. H_2SO_4	0,22	1	[281]
	АН-221 (—)	—	$1 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	7,91*	1	[281]
			$2 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,032	1	[281]
			$5 \cdot 10^{-3}$ н. H_2SO_4	0,11	1	[281]

H ₂ O	КУ-1 (К) 0,08; -	С,01 н. Н ₂ SO ₄ С,03 н. Н ₂ SO ₄ С,05 н. Н ₂ SO ₄	Деионизированная вода (выщелачивание калия)	0,27	1	[281]
				0,96	1	[281]
				1,8	1	[281]
				4 ^{1*}	1	[171]
NH ₃ (г.)	КУ-23-15 (Cu) (100 % порообр.)	0,25 ± 0,07; - 0,50 ± 0,10; -	Деионизированная вода (гидролиз сульфогрупп)	6,9 ± 0,4		[289]
				7,3 ± 0,4		[289]
				12 ± 0,7		[289]
				15 ± 0,9		[289]
				29 ± 1,8		[289]
				40 ± 2,4		[289]
				67 ± 4,0		[289]
				120 (\overline{D}_q)	1	[174]
				2,0 (\overline{D}_i) ^{4*}	1	[174]
				130 (\overline{D}_q)	1	[174]
				3,0 (\overline{D}_i) ^{4*}	1	[174]
				260 (\overline{D}_q)	1	[174]
GeF ₄ (г.)	АВ-17-8 (ОН) 0,40; -	0-3,3 · 10 ³ Па NH ₃ 0-10 ³ Па NH ₃ 0-3,3 · 10 ³ Па NH ₃ 0-667 Па GeF ₄ 667-1,33 · 10 ³ Па GeF ₄	Деионизированная вода (гидролиз сульфогрупп)	5,7 (\overline{D}_i) ^{4*}	1	[174]
				370 (\overline{D}_q)	1	[174]
				5,7 (\overline{D}_i) ^{4*}	1	[174]
				400 (\overline{D}_q)	1	[174]
				5,8 (\overline{D}_i) ^{4*}	1	[174]
				450 (\overline{D}_q)	1	[174]
				5,6 (\overline{D}_i) ^{4*}	1	[174]
				1 ^{1*}		[290] ³
				1 [*]		[290]
				5 ^{2*}		[290]
				5 ^{2*}		[290]
				1 ^{1*}		[290]
				1 ^{1*}		[290]

Сорбируемый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	T, °C	Исходный раствор: концентрация; рН; ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{эфф} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{эфф}$	Литературный источник
GeF_4 (г.)	АН-221-12 (ОН) (80 % порообр.), 0,25; —	—	667 — $1,33 \cdot 10^3$ Па GeF_4	5^{2*}		[290]
				5^{2*}		
				0,25		
				0,26		
				0,06		
	0,35; —		667 — $1,33 \cdot 10^3$ Па GeF_4	0,13		[290]
				0,21		
				0,38		
	АН-221Д-15 (ОН) (100 % порообр.), 0,30; —	—	667 — $1,33 \cdot 10^3$ Па GeF_4	0,07		[290]
				0,16		
SiF_4 (г.)	АН-511 (ОН), 0,25; —	—	667 — $1,33 \cdot 10^3$ Па GeF_4	1^{1*}		[290]
				1^{1*}		
				5^{2*}		
				5^{2*}		
				5^{2*}		
	АН-521 (ОН), 0,20; —	—	667 — $1,33 \cdot 10^3$ Па GeF_4	0,18		[290]
				0,32		
				0,06		
	АН-521 (ОН), 0,20; —	—	667 — $1,33 \cdot 10^3$ Па GeF_4	0,16		[290]
				0,14		
0,30						
АН-531 (ОН), 0,35; —	—	667 — $1,33 \cdot 10^3$ Па GeF_4	0,05		[290]	
			0,14			
			0,18			
АН-17-8 (ОН), 0,40; —	—	0 — 667 Па GeF_4	0,26		[290]	
			1^{1*}			
			1^{1*}			
			5^{2*}			
			5^{2*}			
АН-22 (ОН), 0,35; —	—	667 — $1,33 \cdot 10^3$ Па SiF_4	1^{1*}		[290]	
			1^{1*}			

АН-221-12 (ОН) (80% порообр.)	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	5 ^{2*} 5 ^{3*}	[290]
0,25; -	0 - 667 Па SiF ₄	0,31	[290]
0,35; -	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,38	[290]
-	0 - 667 Па SiF ₄	0,07	[290]
-	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,15	[290]
-	0 - 667 Па SiF ₄	0,19	[290]
-	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,41	[290]
- ; -	0 - 667 Па SiF ₄	0,07	[290]
-	0 - 667 Па SiF ₄	0,13	[290]
АН-221-12 (ОН) (100% порообр.)	0 - 667 Па SiF ₄	0,38 (\bar{D}_a)	[291]
АН-221-12 (ОН) (80% порообр.)	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	7,7 (\bar{D}_l) ^{6*}	[291]
АН-221-12 (ОН) (100% порообр.)	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,41 (\bar{D}_a)	[291]
АН-221Д-15 (ОН) (100% порообр.)	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	3,4 (\bar{D}_l) ^{6*}	[291]
АН-221Д-15 (ОН) (100% порообр.)	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,15 (\bar{D}_a)	[291]
АН-221Д-15 (ОН) (100% порообр.)	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,48 (\bar{D}_l) ^{4*}	[291]
АН-221Д-15 (ОН) (100% порообр.)	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,13 (\bar{D}_a)	[291]
АН-221Д-15 (ОН) (100% порообр.)	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,15 (\bar{D}_l) ^{4*}	[291]
АН-511 (ОН), 0,25; -	0 - 667 Па SiF ₄	1 ^{1*}	[290]
АН-511 (ОН), 0,25; -	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	1 ^{1*}	[290]
АН-511 (ОН), 0,25; -	0 - 667 Па SiF ₄	5 ^{2*}	[290]
АН-511 (ОН), 0,25; -	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	5 ^{2*}	[290]
АН-511 (ОН), 0,25; -	0 - 667 Па SiF ₄	0,18	[290]
АН-511 (ОН), 0,25; -	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,42	[290]
АН-511 (ОН), 0,25; -	0 - 667 Па SiF ₄	0,07	[290]
АН-511 (ОН), 0,25; -	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,12	[290]
АН-511 (ОН), 0,25; -	0 - 667 Па SiF ₄	(0,42 (\bar{D}_a))	[291]
АН-511 (ОН), 0,25; -	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,68 (\bar{D}_l) ^{6*}	[291]
АН-521 (ОН), 0,30; -	0 - 667 Па SiF ₄	0,12 (\bar{D}_a)	[291]
АН-521 (ОН), 0,30; -	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,25 (\bar{D}_l) ^{4*}	[291]
АН-521 (ОН), 0,30; -	0 - 667 Па SiF ₄	0,16	[290]
АН-521 (ОН), 0,30; -	667 - 1,33 · 10 ³ Па SiF ₄	0,40	[290]

Сорбируе- мый ион, вещество	Ионит (форма): радиус зерна, мм; F	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация; pH , ионная сила	Коэффициент диффузии $\bar{D}_{\text{эфф}} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетное уравнение для $\bar{D}_{\text{эфф}}$	Литера- турный источник
SiF_4 (г.)	АН-521-12 (ОН) (80 % порообр.)	—	$667 - 1,33 \cdot 10^3 \text{ Па SiF}_4$ $0 - 667 \text{ Па SiF}_4$ $667 - 1,33 \cdot 10^3 \text{ Па SiF}_4$	0,06	$[290]$	$[290]$
				0,11		
				$0,40 (\bar{D}_a)^*$		
				$0,43 (\bar{D}_i)^{**}$		
				$0,11 (\bar{D}_a)$		
	АН-531 (ОН), 0,35; —	—	$0 - 667 \text{ Па SiF}_4$	$0,13 (\bar{D}_i)^{**}$	$[291]$	$[291]$
				0,16		
				0,35		
	АН-531-12 (ОН) (80 % порообр.)	—	$667 - 1,33 \cdot 10^3 \text{ Па SiF}_4$ $0 - 667 \text{ Па SiF}_4$	0,06	$[290]$	$[290]$
				0,11		
$0,35 (\bar{D}_a)$						
SO_2 (г.)	АН-171 (—)	25	$667 - 1,33 \cdot 10^3 \text{ Па SiF}_4$ $0 - 267 \text{ Па SO}_2$	$0,28 (\bar{D}_i)^{**}$	$[291]$	$[291]$
				$0,11 (\bar{D}_a)$		
				$0,08 (\bar{D}_i)^{**}$		
				$8 (\bar{D}_a)$		
				$0,1 (\bar{D}_i)^{**}$		
	АН-221 (—)	25	$0 - 267 \text{ Па SO}_2$ $267 - 800 \text{ Па SO}_2$ $800 - 3,33 \cdot 10^3 \text{ Па SO}_2$ $0 - 1,2 \cdot 10^4 \text{ Па SO}_2$	$2 (\bar{D}_a)$	$[173]$	$[173]$
				$0,2 (\bar{D}_i)^{**}$		
				$1 (\bar{D}_a)$		
				$0,1 (\bar{D}_i)^{**}$		
				$0,4 (\bar{D}_a)$		
				$8 (\bar{D}_i)^{**}$	$[173]$	$[173]$
				$4 (\bar{D}_a)$		
				$0,2 (\bar{D}_i)^{**}$		

Примечания: \bar{D}_a — коэффициент диффузии в макропорах ионита, $\text{см}^2/\text{с}$; \bar{D}_i — коэффициент диффузии в микропорах ионита, $\text{см}^2/\text{с}$; I — ионная сила раствора; ДППА — диэтилентриаминпентауксусная кислота; ЭДПА — этилдиаминтетрауксусная кислота; Сит — лимонная кислота; Ру — пиридин; еп — этилгидридин; 1 — концентрация ионов H^+ в ионите (СН) мг-экв/мл смолы; 2 — давление сорбируемого газа, Па; 3 — в работе [290] приводятся значения $\bar{D}_{\text{эфф}}$, рассчитанные по двум способам; 1* — порядок коэффициента 10^{-10} ; 2* — 10^{-11} ; 3* — 10^{-12} ; 4* — 10^{-14} ; 5* — 10^{-16} ; 6* — 10^{-18} ; 7 — уравнение (2.64); 2 — уравнение (2.71); (2.72); 3 — уравнение (2.65); F — доля вытесняющего компонента в смоле.

П. 2. Значения эффективных коэффициентов диффузии для органических веществ

Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отработки	$T, ^\circ \text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^6, \text{cm}^2/\text{c}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
Аденозин					
Сульфонафтоловый катионит СНК-Э	23	—	1,0		[292]
Микродисперсная форма кагнонита СНК-Э, $d_0 = 1 \text{ мкм}$	23	—	5,2		[293]
Микродисперсная форма целлюлозбенгита ЦС-СНК	23	—	5,0		[293]
Акридия					
КУ-2-1 (Н)	40	—	15	1	[294, 295]
КУ-2-4 (Н)	40	—	2,1	1	[294, 295]
Антибиотики					
Окситетрациклин					
Сульфокатионит СК с непроницаемым ядром, объем которого составляет 3; 4,3; 6 % от объема зерна:					
СК-3 (Н); $r_0 = 0,13 \div 0,16 \text{ мм}$	—	—	13		[296] ¹
			4,9		
СК-4,3 (Н); $r_0 = 0,13 \div 0,16 \text{ мм}$	—	—	26		[296]
			11		
СК-6 (Н); $r_0 = 0,13 \div 0,16 \text{ мм}$	—	—	130		[296]
			130		
Макросетчатые сульфокатиониты, сшивающий агент — 10 % ГМДМА					
	5	—	2,86		[297]
	20	—	4,1		[297]
	35	—	4,4		[297]
20 % ГМДМА	5	—	1,32		[297]
	20	—	1,68		[297]
	35	—	3,7		[297]
30 % ГМДМА	5	—	0,653		[297]

Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отработки	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}} \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
30 % ГМДМА	20	—	0,975		[297]
	35	—	2,41		[297]
СБС-3, $d_o = 0,040 \div 0,060$ мм	10	0,004 M рН = 2,0	4,61*		[298]
СБС-3, $d_o = 0,315 \div 0,400$ мм	20		6,61*		[298]
	34		11,01*		[298]
	10		7,01*		[298]
	20		10,01*		[298]
	34		17,01*		[298]
СДВ-30Т-4Д, $d_o = 0,04 \div 0,06$ мм	10		2,61*		[298]
	20		4,91*		[298]
	34		6,41*		[298]
СДВ-30Т-4Д, $d_o = 0,315 \div 0,400$ мм	10		5,01*		[298]
	20		8,01*		[298]
	34		14,01*		[298]
Dowex 50 \times 1, $d_o = 0,315 \div 0,400$ мм	5		4,31*		[298]
	20		7,01*		[298]
	35		17,01*		[298]
Поверхностно-слоистый сульфокатонит с 5 % сшивающего агента: $d_o = 80 \div 100$ мкм; $l = 7$ мкм ³	—	Десорбция рН = 8 рН = 9 рН = 10 рН = 11,8 рН = 8 рН = 9 рН = 10 рН = 11,8	1,3 1,6 3,3 4,2 4,7 6,0 14,0 15,0		[299] [299] [299] [299] [299] [299] [299] [299]
$d_o = 100 \div 125$ мкм; $l = 20$ мкм	—				[299]

$d_o = 125 \div 160$ мкм; $l = 35$ мкм	-	pH=8 pH=9 pH=10 pH=11,8 Десорбция	14,0 16,0 32,0 56,0	[299] [299] [299] [299]
Поверхностно-слоистый сульфокатионит Dowex 50B X 4:				
$d_o = 50 \div 80$ мкм; $l = 44$ мкм	-	pH=8 pH=9 pH=10 pH=11,8 pH=8 pH=9 pH=10 pH=11,8 pH=8 pH=9	1,8 2,3 6,6 7,1 2,0 2,4 6,6 7,2 3,4 4,3 12,0 13,0	[299] [299] [299] [299] [299] [299] [299] [299] [299] [299] [299] [299]
$d_o = 160 \div 200$ мкм; $l = 45$ мкм	-	Олеандомицин		
$d_o = 160 \div 200$ мкм; $l = 122$ мкм	-	18 Сербия Десорбция	40 15	[300] [300]
	18	Сербия Десорбция	27 12	[300] [300]
Сульфокатионит КУ-5 (Н)				
Сульфонафтоловый катионит СНК-20Э				
Полимиксин (мол. масса 1185)				
КУ-2-20 (100 % бутанола)	-	-	2,4 ^{1*}	[301]
Стрептомицин (мол. масса 579)				
КУ-2-20 (100 % бутанола)	-	-	3,20	[301]
КБ-2-4 (Na); $r_o = 0,19$ мм	-	-	5,1 ^{1*}	[301]
КБ-2-4 (Na); $r_o = 0,19$ мм (20 % толистола)	-	-	4,2 ^{1*}	[301]
КБ-2-4 (Na); $r_o = 0,19$ мм (20 % вазелинового масла)	-	-	9,2 ^{1*}	[301]
КБ-2-4 (Na); $r_o = 0,19$ мм (20 % изоктана)	-	-	1,42	[301]

Ибнит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отбраковки	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
КБ-2-20 (Na); $r_0 = 0,19$ мм	—	—	$0,1^{1*}$	1	[301]
КБ-2-20 (Na); $r_0 = 0,19$ мм (50 % бутанола)	—	—	$5,1^{1*}$	1	[301]
КБ-2-20 (Na); $r_0 = 0,19$ мм (70 % бутанола)	—	—	$7,2^{1*}$	1	[301]
КБ-2-20 (Na); $r_0 = 0,19$ мм (80 % бутанола)	—	—	$4,2^{1*}$	1	[301]
КБ-2-20 (Na); $r_0 = 0,19$ мм (100 % бутанола)	—	—	3,20	1	[301]
КБ-2-2,5 (Na); $r_0 = 0,19$ мм	—	—	2,40	1	[301]
КБ-2-12 (Na); $r_0 = 0,19$ мм (80 % декана)	—	—	0,80	1	[301]
IRC-50 (Na); $r_0 = 0,19$ мм	—	—	0,43	1	[301]
Сополимер диизопропенилбензола с метилакрилатом: КБ-2-2 ДИПБ	—	—	3,21	1	[301]
Сополимер триазина с метилметакрилатом: КМТ (Na)	—	—	3,20	1	[301]
КБ-2; $d_0 = 0,8 \div 1,0$ мм	10	0,01 н.	2,90		[298]
	20		7,0		[298]
	39		13,0		[298]
Вофатит ЦП (Na), $r_0 = 0,17$ мм.	0	—	$2,7^{1*}$	1	[302]
	25	—	3,2	1	[302]
	35	—	4,5	1	[302]
	45	—	10	1	[302]
Вофатит ЦП (St, Na), $r_0 = 0,17$ мм ($F = 0,50$) ²	0	—	$2,7^{1*}$	1	[302]
	25	—	3,2	1	[302]

Вофатит ЦП (St, Na), $r_o = 0,17$ мм ($F = 0,84$) ²	35	—	4,5	1	[302]
	45	—	10	1	[302]
	0	—	2,7 ^{1*}	1	[302]
Зеролит 226 (Na) ; 4,5 % ДВБ $r_o = 0,17 \div 0,25$ мм.	25	—	3,2	1	[302]
	35	—	4,5	1	[302]
	45	—	10	1	[302]
Зеролит 226 (Na) ; 4,5 % ДВБ $r_o = 0,17 \div 0,25$ мм.	0	—	1,2 ^{1*}	1	[302]
	25	—	6,5 ^{1*}	1	[302]
	55	—	2,0	1	[302]
Зеролит 226 (Na) ; 4,5 % ДВБ $r_o = 0,35 \div 0,50$ мм	0	—	1,2 ^{1*}	1	[302]
	0	—	4,2 ^{2*}	1	[302]
	0	—	1,1 ^{3*}	1	[302]
Зеролит 226 (St, Na) ; 4,5 % ДВБ; $r_o = 0,17 \div 0,25$ мм.	0	—	1,5 ^{3*}	1	[302]
	0	—	4,2 ^{2*}	1	[302]
	0	—	1,1 ^{3*}	1	[302]
Зеролит 226 (St, Na) ; 4,5 % ДВБ; $r_o = 0,35 \div 0,50$ мм	0	—	1,5 ^{3*}	1	[302]
	0	—	4,2 ^{2*}	1	[302]
	0	—	1,1 ^{3*}	1	[302]
Зеролит 226 (St, Na) ; 4,5 % ДВБ; $r_o = 0,17 \div 0,25$ мм	25	—	6,5 ^{1*}	1	[302]
	55	—	6,5 ^{1*}	1	[302]
	55	—	2,0	1	[302]
Зеролит 226 (St, Na) ; 4,5 % ДВБ; $r_o = 0,17 \div 0,25$ мм	55	—	2,0	1	[302]
	55	—	2,0	1	[302]
	55	—	2,0	1	[302]
Тетрациклин					
Макросетчатые сульфокатиониты, сшивающий агент — 10 % ГИДМА	10	—	1,6		[297]
	20	—	2,1		[297]
	30	—	2,5		[297]

Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отработки	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
2С % ГМДМА	10	—	0,65		[297]
	20		1,02		[297]
	30		1,5		[297]
30 % ГМДМА	10	—	0,40		[297]
	20	—	0,65		[297]
	30	—	0,85		[297]
СБС-3, $d_0 = 0,040 \div 0,060$ мм	4	0,004 М, рН = 2,0	4,2 ^{1*}		[298]
	20		9,0 ^{1*}		[298]
	34		1,30		[298]
СБС-3, $d_0 = 0,315 \div 0,400$ мм	4	0,004 М, рН = 2,0	6,5 ^{1*}		[298]
	20		1,40		[298]
	34		2,00		[298]
СДВ-30Г-4Д, $d_0 = 0,040 \div 0,06$ мм	4	0,004 М, рН = 2,0	1,4 ^{1*}		[298]
	20		3,0 ^{1*}		[298]
	34		4,6 ^{1*}		[298]
СДВ-30Г-4Д, $d_0 = 0,315 \div 0,40$ мм	4	0,004 М, рН = 2,0	2,4 ^{1*}		[298]
	20		4,5 ^{1*}		[298]
	34		0,97		[298]
КУ-2-20 (100 % бутанола)	—	Флоримидин (мол. масса 502)	6,3 ^{1*}		[301]
Макросетчатые сульфокатиониты, сшивающий агент — 10 % ГИДМА	5	Хлоретрациклин	1,44		[297]
	20	—	3,0		[297]
	35	—	4,36		[297]
	5	—	1,16		[297]
20 % ГМДМА	20	—	2,16		[297]
	35	—	3,0		[297]

30 % ГМДМА

Поверхностно-слоистый сульфокатионит
с 5 % сшивающего агента:

$$d_o = 80 \div 100 \text{ мкм}; l = 7 \text{ мкм}^3$$

$$d_o = 100 \div 125 \text{ мкм}; l = 20 \text{ мкм}$$

$$d_o = 125 \div 160 \text{ мкм}; l = 35 \text{ мкм}$$

Поверхностно-слоистый сульфокатионит
Dowex 50 В X4:

$$d_o = 50 \div 80 \text{ мкм}; l = 27 \text{ мкм}$$

$$d_o = 50 \div 80 \text{ мкм}; l = 44 \text{ мкм}$$

$$d_o = 160 \div 200 \text{ мкм}; l = 27 \text{ мкм}$$

$$d_o = 160 \div 200 \text{ мкм}; l = 122 \text{ мкм}$$

[297]
[297]
[297]

0,311
0,866
1,5

—
—
—

5
20
35

Десорбция

pH=8 [299]
pH=9 [299]
pH=10 [299]
pH=11,8 [299]
pH=8 [299]
pH=9 [299]
pH=10 [299]
pH=11,8 [299]
pH=8 [299]
pH=9 [299]
pH=10 [299]
pH=11,8 [299]
3,4 [299]
8,5 [299]
19,0 [299]
35,0 [299]

0,46
1,1
1,9
2,5
1,9
4,3
6,2
12,0
3,4
8,5
19,0
35,0

Десорбция

pH=8 [299]
pH=9 [299]
pH=10 [299]
pH=11,8 [299]
pH=8 [299]
pH=9 [299]
pH=10 [299]
pH=11,8 [299]
pH=8 [299]
pH=9 [299]
pH=10 [299]
pH=11,8 [299]
pH=8 [299]
pH=9 [299]
pH=10 [299]
pH=11,8 [299]
pH=8 [299]
pH=9 [299]

0,23
0,44
1,1
2,3
0,30
0,55
1,3
2,8
0,22
0,76
1,3
2,1
0,69
2,7

Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отработки	T, °C	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
Эритромидин					
Сульфокатионит КУ-5 (Н)	18	рН=10	5,0		[299]
		рН=11,8	7,6		[299]
Сульфонафтоловый катионит СНК-10Э	18	Сорбция	28		[300]
		Десорбция	5,7		[300]
	Сорбция	1,6	[300]		
	Десорбция	0,9	[300]		
	Атропин				
	—	—	4,8		2
КУ-2-8; F=0,23	—	—	3,5	3	[60]
	—	—	8,0	2	[60]
	—	—	4,0	3	[60]
	—	—	2,6	2	[60]
	—	—	1,3	3	[60]
	—	—	2,1	2	[60]
F=0,41	—	—	1,2	3	[60]
	—	—	0,9	2	[60]
F=0,44	—	—	1,1	3	[60]
	—	—	1,2	2	[60]
F=0,49	—	—	1,0	3	[60]
	Белки				
Альбумин сывороточный (мол. масса 65 000)					
Пористый анионит А-19, $r_o = 0,150$ мм	—	—	0,36	2	[303]
	Инсулин (мол. масса 12 000)				
Пористый анионит А-19, $r_o = 0,150$ мм	—	—	0,20	2	[303]

Макропористый сульфокатионит КУ-23
Карбоксильный катионит КМТ
Гелевый катионит СДВ-Т

— — —
— — —
— — —

0,114 [304]
0,49^{1*} [305]
0,96^{3*} [305]

Ванилин

Пиридинсодержащие аниониты:

ВЛ-5
МВП-3
МВП-7
МВП-9
МВП-11

— — —
— — —
— — —
— — —

4,1^{1*} [306]
1,5^{1*} [306]
1,6^{2*} [306]
4,9^{2*} [306]
2,4^{1*} [306]

Гепарин (мол. масса 10 000 — 20 000)

Макропористый анионит АВ-171:

$r_0 = 0,098$ мм

до $F = 0,25 \div 0,3$

$F > 0,30$

$r_0 = 0,150$ мм

до $F = 0,25 \div 0,3$

$F > 0,30$

$r_0 = 0,250$ мм

до $F = 0,25 \div 0,3$

$F > 0,30$

$r_0 = 0,500$ мм

до $F = 0,20 \div 0,3$

$F > 0,30$

6—8

— —
— —

3,7^{1*} [303]
3,7^{2*} [303]

— —
— —

3,8^{1*} [303]
3,5^{2*} [303]

— —
— —

4,2^{1*} [303]
1,9^{2*} [303]

— —
— —

3,5^{1*} [303]
9,6^{2*} [303]

Низкоосновные сетчатые полиэлектролиты:

АПТ-6; 40 А < r < 160 А

АПТ-15; 50А < r < 175 А

АПТ-19; 45 А < r < 170 А

АПТ-25; 45 А < r < 180 А

Макропористый анионит АВ-171

(40 % шив. агента)

— —
— —

1,0^{1*} [307]
1,8^{1*} [307]

— —
— —

3,8^{1*} [307]
5,1^{1*} [307]

— —
— —

3,5^{1*} [307]
3,5^{1*} [307]

Продолжение					
Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отработки	$T, ^\circ \text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
Гуминовые кислоты					
Ионы четвертичного аммония					
Тетраметиламмоний $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$					
Сульфокатионит (Н): н-ДВБ м-ДВБ технич. ДВБ	—	0,01 н.	5,2 7,2	2 2	{309} {309}
КУ-2-8 (Н)	—	0,01 н.	0,72	2	{309}
КУ-2-20 (Н)	—	0,01 н.	7,2	2	{310}
Макропористый катионит (Н) (60% гептана)	—	0,01 н.	4,4 10	2 2	{310} {310}
КУ-2-6 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$	19 31 41	— — —	3,65 4,06 4,92	1 1 1	{311} {311} {311}
КУ-2-10 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$	19 31 41	— — —	2,30 2,59 2,90	1 1 1	{311} {311} {311}
КУ-2-16 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$	19 31 41	— — —	1,23 1,68 1,98	1 1 1	{311} {311} {311}

Тетразилламмоний $N(C_2H_5)^+_4$

Сульфокатионит (Н):				
н-ДВБ	—	0,01 н.	1,9	[309]
м-ДВБ			3,2	[309]
технич. ДВБ			0,19	[309]
КУ-2-8 (Н)	—	0,01 н.	1,9	[310]
КУ-2-20 (Н)	—	0,01 н.	1,4	[310]
Макропористый катионит КУ-2 (Н) (60 % гептана)	—	0,01 н.	3,2	[310]
КУ-2-6 (Н), $r_o = 0,375$ мм	18	—	3,33	[311]
	30	—	3,80	[311]
	40	—	3,95	[311]
КУ-2-10 (Н), $r_o = 0,375$ мм	18	—	1,29	[311]
	30	—	1,62	[311]
	40	—	2,08	[311]
КУ-2-16 (Н), $r_o = 0,375$ мм	18	—	0,443	[311]
	30	—	0,692	[311]
	40	—	0,940	[311]

Тетрабутиламмоний $N(C_4H_9)^+_4$

Сульфокатионит (Н):				
н-ДВБ	—	0,01 н.	0,37	[309]
м-ДВБ			0,52	[309]
технич. ДВБ			0,27	[309]
КУ-2-8 (Н)	—	0,01 н.	0,27	[310]
КУ-2-20 (Н)	—	0,01 н.	0,52 ^{1*}	[310]
Макропористый катионит КУ-2 (Н) (60 % гептана)	—	0,01 н.	1,0	[310]
КУ-2-6 (Н), $r_o = 0,375$ мм	18	—	0,691	[311]
	30	—	1,02	[311]
	40	—	1,30	[311]
КУ-2-10 (Н), $r_o = 0,375$ мм	18	—	1,34 ^{1*}	[311]
	30	—	1,98 ^{1*}	[311]
	40	—	3,07 ^{1*}	[311]
КУ-2-16 (Н), $r_o = 0,375$ мм	18	—	1,77 ^{2*}	[311]

Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отработки	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^4$, $\text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
Сульфокатионит (Н): 4 % м-ДВБ, $F=0,70$ 4 % n-ДВБ, $F=0,88$ 6 % м-ДВБ, $F=0,64$ 6 % n-ДВБ, $F=0,83$ 9 % м-ДВБ, $F=0,61$ 12 % n-ДВБ, $F=0,52$	30 40 — — — — —	— — — — — — —	3,51 ^{2*} 5,43 ^{2*} 6,7 5,9 3,8 1,7 1,0 0,57	1 1 2 2 2 2 2 2	[311] [311] [312] [312] [312] [312] [312] [312]
Триэтилбензиламмоний $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)^+$					
КУ-2-8 (Н) КУ-2-20 (Н) Макропористый катионит КУ-2 (Н) (60 % гептана)	— — —	0,01 н. 0,01 н. 0,01 н.	0,61 0,23 1,0	2 2 2	[310] [310] [310]
Карбоновые кислоты					
Бензойная кислота					
Dowex 1 × 1 (Cl), $r_0 = 0,073 \div 0,145$ мм Dowex 1 × 4 (Cl), $r_0 = 0,037 \div 0,073$ мм	40 40	— —	79,5 44,6	1 1	[295, 313] [295, 313]
1-Нафтилуксусная кислота					
Dowex 1 × 1 (Cl), $r_0 = 0,073 \div 0,145$ мм Dowex 1 × 4 (Cl), $r_0 = 0,037 \div 0,073$ мм	40 40	— —	14,1 5,00	1 1	[295, 313] [295, 313]
Кодеин					
КУ-2-6 (Н), $r_0 = 0,375$ мм	18 30 47	— — —	3,04 ^{1*} 7,53 ^{1*} 1,99	1 1 1	[311] [311] [311]

КУ-2-10 (Н), $r_0 = 0,375$ мм	18	—	1,03 ^{1*}	1	[311]
	30	—	1,73 ^{1*}	1	[311]
	47	—	3,61 ^{1*}	1	[311]
КУ-2-16 (Н), $r_0 = 0,375$ мм	18	—	2,59 ^{2*}	1	[311]
	30	—	3,01 ^{2*}	1	[311]
	47	—	3,91 ^{2*}	1	[311]
КУ-2-20 (Н), $r_0 = 0,375$ мм	18	—	4,00 ^{3*}	1	[311]
	30	—	4,45 ^{3*}	1	[311]
	47	—	4,72 ^{3*}	1	[311]

Красители

Бромфеноловый синий

20	—	5,81	2	[308]
	—	0,21	2	[308]
	—	0,15	2	[308]

Метилновый голубой

КУ-2-1 (Н)	40	—	1,9	1	[294]
			3,21 ^{1*}	1	[295]
КУ-2-2 (Н), $r_0 = 0,375$ мм	23	0,01 н.	2,78 ^{2*}	1	[314]
	40		1,44 ^{1*}	1	[314]
	60		8,25 ^{1*}	1	[314]
	75		7,35	1	[314]
КУ-2-3 (Н), $r_0 = 0,375$ мм	25	0,01 н.	2,78 ^{2*}	1	[314]
	40		1,18 ^{1*}	1	[314]
	60		5,00 ^{1*}	1	[314]
	75		2,37	1	[314]
КУ-2-4 (Н), $r_0 = 0,375$ мм	40	—	2,51 ^{1*}	1	[294]
			5,02 ^{2*}	1	[295]
КУ-2-6 (Н), $r_0 = 0,375$ мм	25	0,01 н.	6,34 ^{3*}	1	[314]
	40		1,66 ^{2*}	1	[314]
	60		8,23 ^{2*}	1	[314]
	75		2,68 ^{1*}	1	[314]

Ионит (форма); основные свойства, размер зерна, степень отработки	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
КУ-2-8 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$	40 60 75	0,01 н.	7,37 ³ * 2,75 ² * 4,92 ² *	1 1 1	[314] [314] [314]
КУ-2-10 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$	40 60 75	0,01 н.	1,62 ³ * 5,60 ³ * 1,47 ² *	1 1 1	[311] [311] [311]
КУ-2-12 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$	40 60 75	0,01 н.	5,03 ⁴ * 1,87 ³ * 3,94 ³ *	1 1 1	[311] [311] [311]
КУ-2-16 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$	40 60 75	0,01 н.	4,27 ⁴ * 1,32 ³ * 2,62 ³ *	1 1 1	[311] [311] [311]
КУ-2-2 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$ ($F=0$) ⁴	40	—	1,81 ¹ * 1,44 ¹ *	1 1	[315] [316]
КУ-2-2 (МГ, Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$ ($F=0,2$) ⁴ ($F=0,4$) ⁴ ($F=0,5$) ⁴ ($F=0,6$) ⁴	40	—	1,31 ¹ * 1,51 ¹ * 1,41 ¹ * 1,31 ¹ *	1 1 1 1	[315] [315] [315] [315]
($F=0,8$) ⁴			1,08 ¹ * 1,21 ¹ * 0,80 ¹ *	1 1 1	[316] [315] [316]
КУ-2-2 (Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$ ($F=0$) ⁴	50	—	5,11 ¹ *	1	[315]
КУ-2-2 (МГ, Н), $r_0 = 0,375 \text{ мм}$	50	—			
($F=0,2$) ⁴ ($F=0,4$) ⁴ ($F=0,5$) ⁴ ($F=0,6$) ⁴			4,61 ¹ * 4,21 ¹ * 3,81 ¹ * 3,51 ¹ *	1 1 1 1	[315] [315] [315] [315]

$(F=0,8)^4$ KV-2-2 (H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0)^4$	60	—	3,2 ^{1*} 1,0	1 1	[315] [315]
KV-2-2 (MT, H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0,2)^4$ $(F=0,4)^4$ $(F=0,5)^4$ $(F=0,6)^4$ $(F=0,8)^4$	60	—	9,1 ^{1*} 7,5 ^{1*} 6,2 ^{1*} 5,6 ^{1*} 5,1 ^{1*}	1 1 1 1 1	[315] [315] [315] [315] [315]
KV-2-6 (H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0)^4$	40	—	1,9 ^{2*} 1,66 ^{4*}	1 1	[315] [316]
KV-2-6 (MT, H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0,2)^4$ $(F=0,4)^4$ $(F=0,6)^4$	40	—	1,2 ^{2*} 4,2 ^{3*} 2,4 ^{3*} 1,58 ^{4*} 3,5 ^{4*} 3,41 ^{4*} 4,6 ^{2*}	1 1 1 1 1 1 1	[315] [315] [315] [316] [315] [316] [315]
$(F=0,8)^4$ KV-2-6 (H); $r_0 = 0,375$ мм $(F=0)^4$ KV-2-6 (MT, H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0,2)^4$ $(F=0,4)^4$ $(F=0,6)^4$ $(F=0,8)^4$	50 50	— —	3,2 ^{2*} 1,2 ^{2*} 6,2 ^{3*} 2,4 ^{3*} 1,0 ^{1*}	1 1 1 1 1	[315] [315] [315] [315] [315]
KV-2-6 (H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0)^4$ KV-2-6 (MT, H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0,2)^4$ $(F=0,4)^4$ $(F=0,6)^4$ $(F=0,8)^4$	60 60	— —	5,1 ^{2*} 3,5 ^{2*} 2,0 ^{2*} 1,2 ^{2*} 3,8 ^{1*}	1 1 1 1 1	[315] [315] [315] [315] [315]
KV-2-6 (H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0)^4$ KV-2-6 (MT, H), $r_0 = 0,375$ мм $(F=0,2)^4$ $(F=0,6)^4$ $(F=0,8)^4$	75 75	— —	3,5 ^{1*} 2,0 ^{1*} 1,6 ^{1*}	1 1 1	[315] [315] [315]

Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отработки	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, конная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
Сульфокатиониты (Н) :					
2 % ДВБ, 0 % порообразов.	—	—	1,84 ^{1*}	2	[317]
4 % ДВБ, 0 % порообразов.			2,21 ^{1*}	2	[317]
4 % ДВБ, 100 % гептана			5,81 ^{1*}	2	[317]
8 % ДВБ, 0 % порообразов.			3,37 ^{2*}	2	[317]
8 % ДВБ, 100 % гептана			4,19 ^{1*}	2	[317]
15 % ДВБ, 0 % порообразов.			1,00 ^{2*}	2	[317]
15 % ДВБ, 15 % гептана			1,04 ^{1*}	2	[317]
20 % ДВБ, 0 % порообразов.			4,71 ^{3*}	2	[317]
20 % ДВБ, 30 % гептана			5,40 ^{3*}	2	[317]
20 % ДВБ, 70 % гептана			2,73 ^{2*}	2	[317]
20 % ДВБ, 100 % гептана			2,81 ^{1*}	2	[317]
30 % ДВБ, 0 % порообразов.			5,67 ^{4*}	2	[317]
30 % ДВБ, 30 % гептана			6,91 ^{3*}	2	[317]
30 % ДВБ, 50 % гептана			1,49 ^{2*}	2	[317]
30 % ДВБ, 60 % гептана			2,84 ^{2*}	2	[317]
30 % ДВБ, 100 % гептана			2,35 ^{1*}	2	[317]
40 % ДВБ, 60 % гептана			1,02 ^{2*}	2	[317]
40 % ДВБ, 100 % гептана			5,54 ^{1*}	2	[317]
60 % ДВБ, 60 % гептана	20	—	6,21 ^{3*}	2	[317]
Макропористый ионосорбент типа ИА-1;					
$d_0 = 0,3 \div 0,5 \text{ мм}$:					
$F = 0,05$			5,95	2	[308]
$F = 0,15$			0,82	2	[308]
$F = 0,30$			0,14	2	[308]
Dowex 1 \times 1 (Cl), $r_0 = 0,073 \div 0,145 \text{ мм}$	40	Метилоранж	5,98 ^{1*}	1	[295, 313]
Dowex 1 \times 4 (Cl), $r_0 = 0,037 \div 0,073 \text{ мм}$	40	—	3,06 ^{1*}	1	[295, 313]

	Метиловый			
Dowex 1 × 1 (Cl), $r_0 = 0,073 \div 0,145$ мм	40	10	1	[295, 313]
Dowex 1 × 4 (Cl), $r_0 = 0,037 \div 0,073$ мм	40	2,8	1	[295, 313]
Нейтральный красный				
КУ-2-1 (H)	20	1,3 ¹ *	1	[294]
	40	3,4 ¹ *	1	[294]
		4,2 ¹ *	1	[294]
КУ-2-4 (H)	50	1,8	1	[294]
	20	2,7 ² *	1	[294]
	40	7,0 ² *	1	[294]
		7,5 ² *	1	[294]
	50	1,2 ¹ *	1	[294]
Основной темно-синий 2К				
КУ-2-2 (H), $r_0 = 0,375$ мм	16	8,18 ² *	1	[311]
	33	2,80 ¹ *	1	[311]
	50	2,31	1	[311]
КУ-2-5 (H), $r_0 = 0,375$ мм	16	7,84 ³ *	1	[311]
	33	2,94 ² *	1	[311]
	50	1,31 ¹ *	1	[311]
КУ-2-10 (H), $r_0 = 0,375$ мм	16	3,44 ³ *	1	[311]
	33	8,93 ³ *	1	[311]
	50	3,56 ² *	1	[311]
КУ-2-16 (H), $r_0 = 0,375$ мм	16	7,36 ⁴ *	1	[311]
	33	1,84 ³ *	1	[311]
	50	4,34 ³ *	1	[311]
Трипачовый синий				
	6-8	0,18	1	[307]
		0,12	1	[307]

Низкоосновные сетчатые полиэлектролиты:
АДТ-6; 40 А < r < 160 А
АДТ-19; 45 А < r < 170 А

Низкоосновные сетчатые полиэлектролиты:

АДТ-6; 40 А < r < 160 ААДТ-19; 45 А < r < 170 А

Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень обработки	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
Зонин					
Макропористый ионосорбент типа ИА-1;	20	—			
$d_0 = 0,3 \div 0,5 \text{ мм}$:					
$F = 0,05$			4,47	2	[308]
$F = 0,15$			0,66	2	[308]
$F = 0,30$			0,13	2	[308]
Ли зин					
Поверхностно-слоистый катионит СК:	Десорбция	—			
5 % ДВБ	—	—	1,6		[318]
10 % ДВБ	—	—	1,9		[318]
15 % ДВБ	—	—	2,0		[318]
20 % ДВБ	—	—	2,0		[318]
КУ-2-8	—	—	0,82		[318]
	—	—	0,37		[318]
	—	—	1,9		[318]
2-Нафтиламин					
КУ-2-1 (Н)	40	—	36	1	[294, 295]
КУ-2-4 (Н)	40	—	5,9	1	[294, 295]
Пигменты					
Билирубин					
Макропористый анионит сополимеров стирола и ДВБ с четвертичным ониевым центром	—	Сорбция из модельного раствора альбумина	1,35	2	[319]
		Сорбция из модельного раствора гемодеза	1,59	2	[319]

Анионит ФАФ:	Пигментные вещества			
	—	Сорбция из р-ра аминосульфидина		
$d_0 = 45 \div 71$ мкм		15	3	[320]
$d_0 = 500 \div 800$ мкм		11	3	[320]
КУ-24 (Н), $r_0 = 0,28 \pm 0,09$ мм	Пиридин			
	25 $10^{-4} - 10^{-3}$ М	$2,3 \pm 0,13$	2	[266]
Макроосетчатые аниониты: АВ-17МС АВ-17И АВ-29МС АН-18МС	Поверхностно-активные вещества (ПАВ)			
	Додецилсульфат натрия			
	20 Сорбция, рН=6,0	3,6 ^{1*} 4,5 ^{1*} 1,0 ^{1*} 0,8 ^{1*}		[321] [321] [321] [321]
КУ-23	Алкилтриметиламмонийхлорид (17-18) ^s			
	20 рН = 5,5 ÷ 6,0	6,1 ^{1*}		[322]
	60	2,4		[322]
КУ-23	Алкилтриметиламмонийхлорид (19-20) ^s			
	20 рН = 5,5 ÷ 6,0	4,3 ^{1*}		[322]
	60	1,9		[322]
КУ-23	Алкилбензилдиметиламмонийхлорид (17-18) ^s			
	20 рН = 5,5 ÷ 6,0	1,9 ^{1*}		[322]
	60	0,97		[322]
КУ-23	Алкилбензилдиметиламмонийхлорид (19-20) ^s			
	20 рН = 5,5 ÷ 6,0	9,6 ^{2*}		[322]
	60	6,1 ^{1*}		[322]
Dowex 1×1 (Cl), $r_0 = 0,073 \div 0,145$ мм Dowex 1×4 (Cl), $r_0 = 0,037 \div 0,073$ мм	Сульфокислоты			
	1-Нафталинсульфокислота			
	40	24,6	1	[295, 313]
	40	10,6	1	[295, 313]

Ионит (форма): основные свойства, размер зерна, степень отработки	$T, ^\circ\text{C}$	Исходный раствор: концентрация, рН, ионная сила раствора I	Коэффициент диффузии, $D_{\text{эфф}} \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	Расчетные уравнения	Литературный источник
<i>n</i> -Толуолсульфокислота					
Dowex 1 × 1 (Cl), $r_o = 0,073 \div 0,145 \text{ мм}$	40	—	199	1	[295, 313]
Dowex 1 × 4 (Cl), $r_o = 0,037 \div 0,073 \text{ мм}$	40	—	51,6	1	[295, 313]
Продукты щелочного термоллиза глюкозы					
Макропористый ионосорбента типа ИА-1; $d_o = 0,3 \div 0,5 \text{ мм}$; $F = 0,05$ $F = 0,15$ $F = 0,30$	20	—	5,00 1,12 2,11*	2 2 2	[308] [308] [308]
Фенол					
Анионит МВП-3	20	$9,3 \cdot 10^{-3} M$	2,2		[323]
Цианкобаламин (витамин B_{12})					
Десорбция					
Мелкодисперсные катиониты: СГ-1	—	pH = 7,5	17 ± 1		[324]
		pH = 9,1	10 ± 1		[324]
		pH = 11,5	97 ± 3		[324]
		pH = 7,5	29 ± 3		[324]
		pH = 9,1	34 ± 3		[324]
Биокарб	—	pH = 11,5	169 ± 12		[324]
		Сорбция			
		$I = 0,001$	5,6		[325]
иммобилизованный молекулярный сорбент; $r_c = 0,2 \div 0,3 \text{ мм}$	20	$I = 2,0$	5,7		[325]
		В присутствии ПАВ *			
		$I = 0,001$	3,8		[325]

$I=2,0$	5,2	[325]
В присутствии		
ПАВ ₆		
$I=0,001$	4,5	[325]
$I=2,0$	6,0	[325]
В присутствии		
ПАВ ₆		
$I=0,001$	7,5	[325]
$I=2,0$	6,5	[325]
Десорбция		
$I=0,001$	60	[325]
$I=2,0$	53	[325]
В присутствии		
ПАВ ₆		
$I=0,001$	43	[325]
$I=2,0$	77	[325]
В присутствии		
ПАВ ₆		
$I=0,001$	46	[325]
$I=2,0$	70	[325]
В присутствии		
ПАВ ₆		
$I=0,001$	86	[325]
$I=2,0$	80	[325]

Циклосерян

КУ-2-1 (Н)	5	110	1	[294]
	20	220	1	[294]
	40	710	1	[294]
КУ-2-4 (Н)	5	27	1	[294]
	20	49	1	[294]
	40	89	1	[294]

Примечания: ГМДМА — гексаметилендиметакриламид; МГ — метиленовый голубой; St — стрептомицин;

I — в работе [296] эффективные коэффициенты диффузии рассчитывались двумя способами; 2 — доля предварительного насыщения катионита стрептомидом; 3 — I — толщина слоя, равномерно заполненного ионами окситетрациклина или хлортетрациклина; 4 — доля предварительного насыщения катионита красителем; 5 — длина алкильной цепи: 17—18 или 19—20; 6 — ПАВ, — тетраэтиламмониевая соль лаурилсульфокислоты; ПАВ₂ — алкилбензолсульфонат; ПАВ₃ — цетилиридинийхлорид;

1* — порядок коэффициента диффузии 10^{-11} ; 2* — порядок коэффициента диффузии 10^{-12} ; 3* — порядок коэффициента диффузии 10^{-10} ; 4* — порядок коэффициента диффузии 10^{-11} ; 5* — порядок коэффициента диффузии 10^{-12} .

1 — уравнение (2.65); 2 — уравнение (2.64); 3 — уравнение (2.71); (2.72).

П. 3. Основные свойства, область применения и зарубежные аналоги синтетических ионообменных смол

Сильнокислотные катиониты

Гелевые катиониты

КУ-2-8. Катионит полимеризационного типа, содержит только один вид ионогенной группы — сульфогруппу SO_3H . Обладает высокой химической стойкостью к щелочам, кислотам и окислителям. Применяется для умягчения и обессоливания воды, очистки сточных вод, в гидрометаллургии для разделения и выделения цветных и редких металлов в гальванотехнике и металлообработке для регенерации отходов, в химической промышленности для разделения и очистки различных веществ. Аналоги¹: амберлайт IR-120; диаион SK-1A; дауэкс 50; дуолайт C-20; имак C-12; кастель C-300P; леватит S-100; варион KS; вофатит KPS-200.

КУ-2-8ч. Катионит представляет собой модификацию КУ-2-8 и отличается от последнего особой степенью чистоты.

КУ-2-20. Катионит полимеризационного типа, в отличие от КУ-2-8, содержит 20 % дивинилбензола. Применяется для очистки растворов антибиотиков от минеральных солей и для очистки растворов гальванических производств.

КУ-1. Бифункциональный катионит поликонденсационного типа, имеет два вида ионогенных групп: сульфогруппу SO_3H и фенольный гидроксил OH . Применяется для умягчения и деминерализации воды, извлечения алкалоидов, осветления сахарных сиропов, в целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности. Аналоги: амберлайт IRA-100; ионак C-200; вофатит K.

Пористые катиониты

КУ-23 (модификации: КУ-23 10/60, 12/80, 15/100С, 30/100, 30/100М). Макропористый катионит полимеризационного типа, содержит один вид ионогенных групп — сульфогруппу SO_3H . Применяется во многих отраслях промышленности для водоподготовки, разделения и выделения цветных и редких металлов, регенерации отходов в гальванотехнике и металлообработке, в качестве катализатора в химической промышленности. Аналоги: амберлайт 200, 200С, 252; амберлист 15; дауэкс MSC; леватит SR-120; зеролит 625, 925.

¹ Основные зарубежные ионообменные материалы:

Ионит		Страна
Amberlite	(амберлайт)	(США, Япония)
Amberlyst	(амберлист)	(США)
Bio-Rad	(биорэд)	(США)
Bio-Rex	(биорекс)	(США)
Diaion	(диаион)	(Япония)
Dowex	(дауэкс)	(США)
Duolite	(дуолайт)	(США, Франция)
Imac	(имак)	(Голландия)
Ionac	(ионак)	(США)
Kastel	(кастель)	(Италия)
Lewatit	(леватит)	(ФРГ)
Nalcite	(нолсайт)	(США)
Permutit	(пермутит)	(США, ФРГ)
Varion	(варион)	(Венгрия)
Zeocarb	(цеокарб)	(Англия)
Zerolit	(зеролит)	(Англия)
Wofatit	(вофатит)	(ГДР)

Модификации 15/100С, 30/100, 30/100М отличаются от КУ-23 чистотой и укрупненным гранулометрическим составом; используются в медицине для очистки лекарственных препаратов, в производстве электроонообменников.

КУ-2-16П. Макропористый катионит полимеризационного типа, содержит один вид ионогенных групп — сульфогруппу SO_3H . Применяется для извлечения цветных и редких металлов из сточных вод гальванических, металлообрабатывающих производств. Аналоги: амберлист 15; зеролит 625.

КРС-1п; -2п; -4п; -5п; -6п; -8п; -10п; -12п; -20п. Полимеризационные катиониты, содержат только один вид ионогенных групп — сульфогруппу SO_3H . Отличаются повышенной степенью чистоты и воспроизводимостью свойств. Применяются как в аналитических, так и в препаративных целях для разделения и очистки органических веществ, в том числе антибиотиков и витаминов. Аналоги: амберлайт ХЕ, IR; биоред AG-50; дийон SK, SR; дуолайт С; дауэкс 50; имак С; ионак С; нолсайт HCR; пермутит Q.

КРС-2пТ 40; -3пТ 40; -4пТ 40; -5пТ 40; -5пТ 50; -8пТ 40; -10пТ 40; -12пТ 40. Полимеризационные катиониты с макропористой структурой, содержат только один вид ионогенных групп — сульфогруппу SO_3H . Область применения аналогична пористым катионитам КРС.

Среднекислотные катиониты

Гелевые катиониты

КФ-7. Бифункциональный катионит, содержит в качестве ионогенных фосфоновокислые и гидроксильные группы. Применяется для сорбции индия и других металлов из производственных растворов.

КФ-1м. Монофункциональный катионит, содержит в качестве ионогенных фосфоновокислые группы. Применяется для глубокой очистки желтого фосфора от микропримесей металлов, очистки цинксодержащих вод фибрового производства, селективного извлечения железа и алюминия из азотнокислых растворов.

Пористые катиониты

КФ-11т. Макропористый катионит содержит в качестве ионогенных фосфоновокислые группы. После дополнительной обработки может быть использован для высокотемпературной очистки в атомной теплоэнергетике.

КФ-11-15/100. Макропористый катионит, содержит в качестве ионогенных фосфоновокислые группы. Применяется для извлечения железа из водных и органических сред, глубокой очистки ортофосфорной кислоты от микропримесей металлов, сорбции ионов уранила и других ценных компонентов из растворов. Аналог: дуолайт С-63.

КМДФ. Пористый катионит, имеет в качестве ионогенных фосфорнокислые группы. Применяется для сорбции редких и тяжелых металлов из растворов и пульпы.

СФ-3. Макропористый катионит, имеет в качестве ионогенных фосфонистокислые группы. Применяется для разделения и концентрирования биологических растворов.

СФ-5. Получается окислением катионита СФ-3. Применяется для разделения и концентрирования биологических растворов, извлечения индия из цинковых растворов. Аналоги: дуолайт С-61, ЕС-463.

КФП-12. Макропористый катионит, содержит в качестве ионогенных фосфоновокислые группы. Применяется для улавливания и разделения редкоземельных элементов скандия, иттрия, лантана, очистки растворов от мышьяка и сурьмы, а также для извлечения индия. Аналоги: дуолайт С-62; нолсайт Х-219.

СДФ-2. Макропористый катионит, имеет в качестве ионогенных бифосфоновокислые группы. Применяется для разделения и концентрации биологических растворов.

СДФ-11. Макропористый катионит, имеет в качестве ионогенных бифосфоновокислые и гидроксильные группы. Применяется для разделения и концентрирования биологических растворов.

КРФ-2п; -4п; -5п; -8п; -10п; -16п. Полимеризационные катиониты, имеют пористую структуру, содержат только фосфоновокислые ионогенные группы. Отличаются повышенной степенью чистоты и воспроизводимостью свойств. Применяются как в аналитических, так и в препаративных целях для разделения и очистки органических веществ, в частности от примесей железа. Аналог: дуолайт С.

КРФ-3пТ 40; -5пТ 40; -20Т. Полимеризационные катиониты, имеют макропористую структуру, содержат только фосфоновокислые ионогенные группы. Область применения аналогична макропористым катионитам КРФ.

Слабокислотные катиониты

Железные катиониты

КБ-2 (модификация: КБ-2-4). Катионит полимеризационного типа, содержит один вид ионогенных групп — карбоксильную COOH . Обладает повышенной селективностью к многовалентным металлам и используется для извлечения кобальта, никеля, хрома и других металлов из производственных и сточных вод, очистки рассолов солей кальция и магния в содовом и хлорном производстве, применяется для сорбции антибиотиков и разделения аминокислот. Аналог: ионак С-270; пермутит Н-70-С; варион КС; вофатит СР.

Модификация КБ-2-4 отличается от КБ-2 содержанием дивинилбензола. Применяется в медицине, гидрометаллургии, для очистки никелевых и кобальтовых растворов от железа. Аналог: дуолайт С-464; имак Z-5; зеролит 226.

КБ-4 (модификация: КБ-4П-2). Катионит полимеризационного типа, содержит один вид ионогенных групп — карбоксильную COOH . Модификация КБ-4П-2 отличается от КБ-4 содержанием дивинилбензола. Благодаря высокой избирательности поглощения двухвалентных катионов, применяется для удаления бикарбонатной жесткости воды, для очистки рассолов, извлечения многовалентных катионов из растворов, содержащих значительное количество одновалентных катионов. Аналог: амберлайт IRC-50; дуолайт СС-3; варион СР; цеокарб 226; зеролит 226.

Пористые катиониты

КБ-2-7п, -10п и КБ-4-1-ОП. По строению элементарного звена аналогичны КБ-2 и КБ-4 соответственно. Отличаются от последних тем, что их полимерный каркас модифицирован порообразователем.

К-5. Пористый монофункциональный катионит, имеет в качестве ионогенных карбоксильные группы COOH . Применяется для сорбции металлов из слабокислых, нейтральных и щелочных сред, а также в медицине. Аналог: амберлайт IPS-50.

К-7. Макропористый монофункциональный катионит, имеет в качестве ионогенных карбоксильные группы COOH . Применяется для извлечения органических веществ.

КМД. Макропористый монофункциональный катионит, имеет в качестве ионогенных карбоксильные группы COOH . Применяется для извлечения поливалентных металлов из растворов с низким содержанием примесей катионов.

КМ-2п. Макропористый катионит, имеет в качестве ионогенных групп: карбоксильные (в основном) и амидные (в небольшом количестве). Содержание дивинилбензола от 10 до 15 %. По свойствам аналогичен КБ-2-7п и КБ-2-10п. Применяется для сорбции металлов из растворов и рудных пульп, очистки электролитов от железа, очистки и декарбонизации биологических растворов. Аналог: дуолайт С-464; имак Z-8; варион KSM.

СГ-1м (или К-6). Макросетчатый монофункциональный катионит, имеет в качестве ионогенных карбоксильные группы COOH . Применяется для извлечения металлов в процессе волоконной подготовки.

КРК-1-1п; -2п; -5п; -8п; -12п; -16п; -20п; -24п. Полимеризационные катиониты, имеют пористую структуру, содержат только карбоксильные ионогенные группы. Отличаются повышенной степенью чистоты и воспроизводимостью свойств. Применяются для выделения и очистки лабильных биохимических препаратов, сорбции поливалентных металлов. Аналог: амберлайт IRC, XE; биорекс; ионак С; кастель С; пермутит Н; цеокарб.

КРДК-3пТ 50; КМТ; Биокарб-Т. Полимеризационные катиониты, имеют макропористую структуру, содержат только карбоксильные ионогенные группы. Область применения аналогична микропористым катионитам КРК-1.

КС-2-8п. Макропористый катионит, содержит один вид ионогенных групп — сульфогидрильную. Предназначен для извлечения серебра, ртути из теллуросодержащих растворов.

Высокоосновные аниониты

Гелевые аниониты

АВ-17-8. Анионит полимеризационного типа, содержит один вид ионогенных групп — бензилтриметиламмониевую. Применяется в водоподготовке для удаления ионов слабодиссоциирующих кислот (угольной, кремневой), в гидрометаллургии для регенерации отходов, очистки возвратных и сточных вод, в химической и фармацевтической промышленности для разделения и очистки различных веществ. Совместно с катионитом КУ-2-8 используется для глубокого обессоливания воды. Аналоги: амберлайт IRA-400; дауэкс 1, 11; дуолайт А-101; диайон SA-10А; кастель А-500; леватит М-500; зеролит FF; вофатит SBW.

АВ-17-8сС. Модификация АВ-17-8, отличается от последнего особой чистотой. Применяется для глубокого обессоливания воды, а также в пищевой промышленности и медицине. Аналоги: амберлайт IRN-78; дуолайт АРА-366.

АМ. Анионит полимеризационного типа, содержит один вид ионогенных групп — бензилтриметиламмониевую. По химической структуре является аналогом АВ-17-8, но в отличие от последнего содержит от 4 до 8 % дивинилбензола. Применяется для извлечения различных элементов из растворов и рудных пульп, а также в процессах водоподготовки. Аналоги: амберлайт IRA-400; диайон SA-10А; дауэкс 1; дуолайт А-101D; кастель А-500; зеролит FF.

АМП. Монофункциональный анионит, имеет в качестве ионогенных бензилпиридиниевые группы. Содержит от 3,5 до 4 % дивинилбензола. Применяется для извлечения иода из хлоридных сред и очистки никелевых электролитов от цинка. Аналоги: пермутит SK; варион AP.

АМП-1. Монофункциональный анионит, имеет в качестве ионогенных бензилпиридиниевые группы. Применяется в гидрометаллургии, для очистки сточных вод и в процессах водоочистки.

А-6. Бифункциональный анионит, имеет в качестве ионогенных групп третичный и четвертичный гетероциклический азот азольного типа. Применяется для сорбции металлов из кислых, нейтральных и слабощелочных сред.

АВ-16ГС. Полифункциональный анионит поликонденсационного типа, содержит в качестве ионогенных групп вторичные, третичные аминогруппы алифатического ряда и пиридиновые. Применяется в пищевой промышленности для осветления сахарных сиропов, получения лимонной кислоты. Обладает комплекссообразующими свойствами по отношению к меди, железу и другим тяжелым металлам и может быть использован для их выделения и разделения.

Пористые аниониты

АВ-17П (модификации: 17-10П/0,6; 17-10П/0,8; 17-12П/1,0). Макропористый анионит полимеризационного типа, по химической структуре аналогичен АВ-17-8. Модификации отличаются от АВ-17П содержанием дивинилбензола (от 10 до 12 %). Применяется для удаления ионов слабодиссоциирующих кислот, обесцвечивания и деонизации сахарных растворов, в химической промышленности в качестве катализатора. Совместно с катионитом КУ-23 может быть использован для глубокого обессоливания воды. Аналоги: амберлайт IRA-900; амберлист А-26, А-27; дауэкс MSA-1; дуолайт А-161; леватит MP-500; зеролит MPF, KMP.

АВ-29-12П. Макропористый анионит полимеризационного типа, содержит только один вид ионогенных групп — бензилдиметилаэтанолламмониевую. Содержание дивинилбензола 12 %. Применяется в водоподготовке при невысоких требованиях по остаточному содержанию анионов кремневой и угольной кислот, а также для очистки сточных вод. Аналоги: амберлайт IRA-910; амберлист А-29; диайон РА-404; дуолайт А-162; леватит MP-600; зеролит MP.

АМ-п. Пористый анионит полимеризационного типа, содержит один вид ионогенных групп — бензилтриметиламмониевую. По химической структуре является аналогом АМ. Применяется в гидрометаллургии, а также для очистки биологических растворов. Аналоги: амберлайт URA-900 С; диаион РА; имак S5-40, S5-50; кастель А-500Р; варион АТМ; зеролит MPF.

АМП-п. Макропористый анионит, по химическому строению элементарного звена является аналогом АМП. Применяется для селективного разделения тантала и ниобия, в процессах разделения комплексов никеля, кобальта, меди, цинка и свинца.

АТ-1. Макропористый полифункциональный анионит полимеризационного типа. Применяется для извлечения цветных металлов из растворов и пульп, а также для очистки сточных вод.

ВП-1Ап. Макропористый, комплексообразующий, винилпиридиновый анионит, имеет в качестве ионогенных групп метилпиридиниевый и пиридиновый азот. Содержит 10 % дивинилбензола. Применяется в гидрометаллургии цветных, тяжелых и редких металлов, а также в медицине.

ВП-3Ап. Макропористый, комплексообразующий, винилпиридиновый анионит, имеет в качестве ионогенных групп метилпиридиниевый и пиридиновый азот. Содержит 8 % дивинилбензола. Область применения аналогична ВП-1 Ап.

АРС-1А. Макропористый анионит полимеризационного типа, имеет нетиповой вид ионогенных групп — четвертичные группы арсониевого основания. Обладает повышенной селективностью к благородным и редким металлам, может быть использован в гидрометаллургии тяжелых и цветных металлов.

ИФО. Макропористый анионит, имеет нетиповой вид ионогенных групп — четвертичные группы фосфониевого основания. Применяется в гидрометаллургии, для очистки промышленных сбросовых вод и биологических растворов.

АРА-1п; -2п; -4п; -5п; -8п; -12п; -20п; -25п. Пористые аниониты полимеризационного типа, содержат ионогенную группу четвертичного аммониевого основания $N^+(CH_3)_3$. Отличаются содержанием дивинилбензола (от 1 до 25 %). Характеризуются повышенной степенью чистоты и воспроизводимостью свойств. Применяются в химической и фармацевтической промышленности для разделения и очистки различных веществ. Аналоги: амберлайт IRA; биорэд AG; биорекс RG; диаион SA; дауэкс 1; дуолайт А; ионак А; кастель А; нолсайт SBP; пермутит S; зеролит FF.

АРА-2пТ 40; -3пТ 40; -5пТ 40; -8пТ 40. Макропористые аниониты, являются аналогами микропористых анионитов АРА.

АСД-3-8п. Пористый анионит полимеризационного типа, содержит ионогенную пиридиниевую группу. Отличается повышенной степенью чистоты и воспроизводимостью свойств. Применяется в химической и фармацевтической промышленности для разделения и очистки различных веществ.

АСД-4-1п; -2п; -5п; -8п. Пористые аниониты полимеризационного типа, содержат ионогенную группу вида $N^+(CH_2CH_2OH)_3$. Отличаются содержанием дивинилбензола (от 1 до 8 %). Характеризуются повышенной степенью чистоты и воспроизводимостью свойств. Применяются в химической и фармацевтической промышленности для разделения и очистки различных веществ.

Низкоосновные аниониты

Аниониты полимеризационного типа (гелевые)

АН-18-8. Анионит, в качестве ионогенной содержит бензилдиметиламиновою группу. Применяется для очистки сточных вод. Аналог: варион ADA.

АН-21 (модификации: АН-21-6, -14). Полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп первичные и вторичные аминогруппы. Модификации отличаются содержанием дивинилбензола: 6 и 14 %, соответственно. Применяется в гидрометаллургии для извлечения цветных и редких металлов.

АН-22-8. Полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп первичные и вторичные аминогруппы. Применяется в водоподготовке (первая ступень), для очистки сточных вод, в электрогальванических и гидрометаллургических производствах. Аналог: варион АЕД.

А-5. Монофункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп третичный гетероциклический азот. Применяется для извлечения металлов из агрессивных сред и в процессах водоподготовки, требующих высоких температур.

А-7. Монофункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп третичный гетероциклический азот. Применяется в гидрометаллургии и медицине.

Аниониты полимеризационного типа (пористые)

АН-18П (модификации: АН-18-10П, -12П). Макропористый анионит, по химической структуре аналогичен АН-18-8, отличается от последнего содержанием дивинилбензола (10 и 12 %). Применяется для очистки сточных вод, обессоливания воды, очистки формалина, извлечения цианистых комплексов золота из пульп. Аналоги: амберлайт IRA-93; амберлист А-21; леватит МР-60; варион АДАМ.

АН-221. Макропористый полифункциональный анионит, по химической структуре аналогичен АН-22-8.

АН-251. Макропористый анионит, имеет в качестве ионогенных групп азот пиридинового кольца. Содержит 15 % дивинилбензола. Применяется в процессах анионного обмена в сильноокислых и окислительных средах.

АН-251к. Унифицированная модификация АН-251. Один из наиболее термостойких анионитов. Применяется для извлечения хромат-ионов из хромосодержащих сточных вод, молибдат-ионов из производственных растворов, а также для извлечения висмута.

АНБ-1. Макропористый анионит, содержит один вид ионогенных групп – вторичную аминогруппу. Применяется для селективного извлечения борат-ионов из природных вод и технологических растворов. Аналог: амберлайт ХЕ-243.

АН-80-7п. Макропористый полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп первичные и вторичные аминогруппы. Применяется для извлечения вольфрама и молибдена из промышленных растворов. Аналог: амберлайт IRA-900.

АН-85-10п. Макропористый полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп вторичные и третичные аминогруппы. Применяется для извлечения молибдена из соляно-, серно- и азотнокислых промышленных растворов. Аналог: леватит МР-64.

АМ-2. Макропористый анионит, содержит в качестве ионогенной бензилдибутиламминную группу. Применяется в водоподготовке и для очистки сточных вод.

АМ-3. Макропористый анионит, содержит в качестве ионогенной бензилдиметиламминную группу. По химической структуре аналогичен АН-18-8. Применяется для очистки промышленных газов, деионизации воды.

АМ-6. Макропористый анионит, содержит в качестве ионогенных групп первичные, вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда, имидазольные, вторичные амидные и небольшое количество карбоксильных групп. Применяется в гидрометаллургии, процессах подготовки воды и для очистки сточных вод.

АМ-7. Макропористый полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп первичные, вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда, амидные и небольшое количество карбоксильных групп. Применяется в гидрометаллургии, процессах водоподготовки и для очистки сточных вод.

АМ-2Б. Макропористый анионит смешанной основности, содержит в качестве ионогенных бензилдиметиламминные и дибензилдиметиламмониевые группы. Применяется для извлечения, разделения и концентрирования различных элементов в процессах сорбции из пульп, очистки сточных вод, а также для селективного извлечения молибдена из кислых пульп. Аналоги: амберлайт ХЕ-124; дауэкс МWA-1; дуолайт А-368, А-369; зеролит МРН.

АМЗ-1. Макропористый анионит, содержит в качестве ионогенных групп вторичную аминогруппу. Применяется для извлечения ванадия из слабокислых растворов и пульп, а также для очистки сточных вод.

АД-1. Макропористый анионит, содержит в качестве ионогенных групп третичную аминогруппу. Применяется для извлечения цветных металлов из слабых кислотных растворов и пульп, а также для очистки сточных вод.

АП-2-12п. Макропористый полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп третичные и четвертичные аминогруппы. Применяется для селективного извлечения цианистого комплекса золота из растворов и пульп.

ВП-1п. Макропористый винилпиридиновый анионит, содержит в качестве ионогенных групп пиридиновый азот. Отличается высокой радиационной и химической устойчивостью, механической прочностью и повышенной термостойкостью. Применяется в процессах сорбции в сильноокислых и окислительных средах при переработке пульп, получаемых при выщелачивании окисленных молибденовых руд.

ВП-3п. Макропористый винилпиридиновый анионит, содержит в качестве ионогенных групп пиридиновый азот. По свойствам аналогичен ВП-1п. Применяется для извлечения примесей из никелевых электролитов, а также для разделения никеля, кобальта и других металлов.

ВПА. Макропористый винилпиридиновый анионит, содержит в качестве ионогенных групп пиридиновый азот и амидоксимные группы в разных соотношениях (2 : 1, 1 : 1, 1 : 2). Обладает теми же свойствами, что и ВП-1п, -3п. Применяется для ионного обмена в гидрометаллургии цветных и тяжелых металлов.

ВП-ГК. Макропористый винилпиридиновый анионит, содержит в качестве ионогенных групп пиридиновый азот и гидроксидоксимные группы в разных соотношениях (2 : 1, 1 : 1, 1 : 2). Имеет те же свойства, что и ВП-1п, -3п. Применяется для ионного обмена в гидрометаллургии цветных и тяжелых металлов.

ВПГ. Макропористый винилпиридиновый анионит, содержит в качестве ионогенных групп пиридиновый азот. Обладает повышенной термостойкостью. Применяется для извлечения меди из слабых кислотных растворов, тантала и ниобия из сульфатно-фторидных сред.

АРСО. Макропористый анионит, содержит в качестве ионогенной арсиноксидную группу. Применяется в гидрометаллургии тяжелых, цветных и радиоактивных элементов, а также для очистки растворов и пульп.

Аниониты поликонденсационного типа

АН-1. Полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп вторичные (преимущественно) и третичные аминогруппы, связанные с триазиновым кольцом. Применяется в гидрометаллургии для извлечения молибдена, а также для очистки пентозного гидролизата от серной кислоты и красящих веществ в гидролизной промышленности.

АН-31 (модификация: АН-31ч, -31Г). Полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда. Применяется в водоподготовке (первая ступень) и для сорбции редких металлов.

АН-2ФН. Полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных групп вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и небольшое количество фенольных групп. Применяется для деминерализации воды, содержащей небольшие количества гумусовых веществ, для сорбции щавелевой кислоты, а также в гидролизной и целлюлознобумажной промышленности.

СБ-1. Полифункциональный анионит, содержит в качестве ионогенных OH- и $\text{NO}_2\text{-}$ группы. Применяется для извлечения бора из рассолов и сточных вод.

ЭДЭ-10П. Полифункциональный анионит смешанной основности, гелевой структуры, содержит в качестве ионогенных групп вторичные, третичные аминогруппы алифатического ряда и группы четвертичных аммониевых оснований. Применяется для деминерализации воды, обессоливания воды, содержащей небольшие количества органических веществ; используется для очистки гидролизных растворов, глюкозных сиропов в медицине, молочной сыворотки в пищевой промышленности, этилового спирта от примесей кислот и альдегидов в химической промышленности. Аналоги: дуолайт А-30; кастель А-100; вофатит L-600.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иониты в химической технологии/Под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
2. Ионообменная технология/Пер. с англ.; Под ред. Б. Н. Ласкорина. М.: Металлургиздат, 1959. 348 с.
3. *Корольков Н. М.* Теоретические основы ионообменной технологии. Рига: Лиесма, 1968. 296 с.
4. *Заграй Я. М., Рогачев Ю. П.* Ионообменные установки и технико-экономические показатели их работы. Киев: Наукова думка, 1973. 92 с.
5. *Рябчиков Б. Е., Захаров Е. И.* Оборудование для ионного обмена. М.: ЦНИИТЭИ цветной металлургии, 1974. 64 с.
6. *Карпачева С. М., Рябчиков Б. Е.* Пульсационная аппаратура в химической технологии. М.: Химия, 1983. 222 с.
7. Иониты в цветной металлургии/К. В. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. М. Розманов и др. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
8. *Смирнов Н. Н., Волжинский А. И., Константинов В. А.* Расчет и моделирование ионообменных реакторов. Л.: Химия, 1984. 224 с.
9. Ионообменные методы очистки веществ/Под ред. Г. А. Чикина, О. И. Мягкого. Воронеж: ВГУ, 1984. 372 с.
10. Ионный обмен в противоточных колоннах/В. И. Горшков, М. С. Сафонов, Н. М. Воскресенский. М.: Наука, 1981. 224 с.
11. *Гриншпун В. Я., Жучков В. Н.* Оборудование для экстрагирования, сорбции и ионообмена: Обз. инф. Серия II. Общие вопросы микробиологической промышленности. Вып. 1. М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1980. 60 с.
12. *Гриншпун В. Я.* Аппараты для массообмена в системе твердое тело — жидкость: Обз. инф. Вып. ХМ-1.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1980. 72 с.
13. *Полтавцев В. И.*//ЖПХ. 1983. Т. 56, № 10. С. 2270—2274.
14. А. с. 936992 СССР, В 01 J47102/В. И. Полтавцев//Б. И. 1982. № 23. С. 29.
15. *Судариков Б. И., Раков Э. Г.* Процессы и аппараты урановых производств. М.: Машиностроение, 1969. 384 с.
16. Ионообменные процессы. Теоретические основы, расчет и аппаратурное оформление/Под ред. Н. Н. Смирнова. Куйбышев: Куйб. политехн. ин-т, 1981. 88 с.
17. *Захаров Е. И., Рябчиков Б. Е., Дьяков Б. С.*//Разработка и применение пульсационной аппаратуры. М.: Атомиздат, 1974. С. 170—175.
18. Пульсационная аппаратура. Альбом конструкций/Под ред. С. М. Карпачевой. Вып. 2. Пульсационные колонны. М.: Энергоиздат, 1981. 31 с.; Вып. 3. Различные пульсационные аппараты. М.: Энергоиздат, 1981. 28 с.
19. Пат. 4385993, США МКИ В 01 15/04. Ионообменная система с движущимся слоем//Б. И. 1984. № 3. С. 38.
20. *Bolto B. A., Swinton E. A., Nadebaum P. R., Murtagh R. W.* Water Sci. a. Technol., 1982. V. 14, № 6. P. 523—534.
21. *Карпачева С. М., Рагинский Л. С., Хорхорина Л. П.*//ЖПХ. 1986. Т. 59, № 9. С. 1955—1962.
22. Пульсационная аппаратура в народном хозяйстве. Ч. 3/Под ред. С. М. Карпачевой. М.: Атомиздат, 1979. 152 с.
23. *Нам Л. С., Дмитриев К. О., Смирнова Т. Ю. и др.*//ЖПХ. 1987. Т. 60, № 11. С. 2561—2564.
24. *Маторина Н. Н., Шепетюк Л. В., Духова Л. А., Крючкова О. В.*//ЖФХ. 1986. Т. 60, № 4. С. 1015—1017.
25. *Гребенюк В. Д., Мазо А. А.* Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 254 с.
26. *Соколова Л. П., Смунова Е. С., Скорняков В. В.*//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1980. Вып. 13. С. 19—23.
27. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов/М. М. Сенявин, М. М. Рубинштейн, Е. В. Веницианов и др. М.: Наука, 1972. 176 с.

28. Гуров К. П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978. 128 с.
29. Гельберих Ф. Иониты/Пер. с нем.; Под ред. С. М. Чернوبرова. М.: ИЛ, 1962. 490 с.
30. Helfferich F.//J. Phys. Chem. 1965. V. 69, № 4. P. 1178–1183.
31. Plesset M. S., Helfferich F., Franklin J. N.//J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 1064–1068.
32. Helfferich F., Plesset M. S.//Ibid. 1958. V. 28. P. 418–421.
33. Попков Ю. М., Туницкий Н. Н., Николаев Н. И.//ЖФХ. 1973. Т. 47, № 2. С. 363–366.
34. Рожкова М. В., Мелешко В. П.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1971. Вып. 5. С. 16–20.
35. Знаменский Ю. П.//ЖФХ. 1973. Т. 47, № 2. С. 419–422.
36. Gupta A. K., Rao M. G., Maun K. S.//J. Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. P. 279–283.
37. Kataoka T., Yoshida H., Ikeda S.//J. Chem. Eng. Japan. 1978. V. 11, № 62. P. 156–161.
38. Чмутов К. В., Калинин А. И., Семеновская Т. Д.//ДАН СССР. 1978. Т. 239, № 3. С. 650–652.
39. Калинин А. И., Колотинская Е. В., Семеновская Т. Д.//ЖФХ. 1984. Т. 58, № 11. С. 2811–2813.
40. Калинин А. И., Семеновская Т. Д., Чмутов К. В.//Сорбция и хроматография. М.: Наука, 1979. С. 144–147.
41. Калинин А. И., Колотинская Е. В., Семеновская Т. Д.//ЖФХ. 1984. Т. 58, № 11. С. 2807–2810.
42. Kataoka T., Yoshida H., Ozasa Y.//J. Chem. Eng. Sci., 1977. V. 32, № 10–11. P. 1237–1240.
43. Graham E. E., Dranoff J. S.//Am. Inst. Chem. Eng. J. 1972. V. 18. P. 608–611.
44. Häll W., Sontheim H.//J. Chem. Eng. Sci. 1977. V. 32 P. 755–759.
45. Калинин А. И., Колотинская Е. Д., Пронин А. Я.//ЖФХ. 1979. Т. 53, № 2. С. 506–509.
46. Liberti L., Schmuckler G.//Desalination. 1978. V.27. P. 161–165.
47. Семеновская Т. Д., Авгуль В. Т.//ЖФХ. 1980. Т. 54, № 5. С. 1206–1209.
48. Семеновская Т. Д., Авгуль В. Т., Пронин А. Я., Чмутов К. В.//Там же, 1979. Т. 53, № 7. С. 1850–1852.
49. Электрохимия ионитов/Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк, Н. В. Певницкая. Новосибирск: Наука, 1972. 196 с.
50. Солдатов В. С., Покровская А. И., Марцинкевич Р. В.//ЖФХ. 1967. Т. 41, № 5. С. 1098–1101.
51. Табакова С. В., Кисилева Е. Д., Чмутов К. В.//Там же. 1978. Т. 52, № 9. С. 2361–2365.
52. Давыдова Г. Н., Знаменский Ю. П.//Там же. 1978. Т. 52, № 9. С. 2389–2392.
53. Лискорин Б. Н., Жукови Н. Г., Мурзинов В. И., Полякови О. П.//Там же. 1977. Т. 51, № 8. С. 1793–1797.
54. Солдатов В. С., Старобинец Г. Л.//Там же. 1965. Т. 39, № 1. С. 35–39.
55. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д.//Там же. 1965. Т. 39, № 12. С. 3050–3052.
56. Гольдфарб Ф. Г.//ЖПХ. 1985. Т. 58, № 1. С. 171–175.
57. Бойд Д., Адамсон А., Майерс Л.//Хроматографический метод разделения ионов. М.: ИЛ, 1949. С. 333–349.
58. Розен А. М., Шевелев Я. В.//ЖФХ. 1955. Т. 29, № 8. С. 1353–1371.
59. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.
60. Шостенко Ю. В., Губина Т. Н.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1987. Вып. 19. С. 106–109.
61. Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э. Теоретические основы расчета ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.
62. Туницкий Н. Н., Калинина М. Д., Попков Ю. М., Николаев Н. И.//ДАН СССР. 1970. Т. 193. С. 649–652.

63. Яскович Г. А., Кознева Е. П., Елькин Г. Э. и др.//Хим.-фарм. журн. 1974. № 10. С. 47–51.
64. Золотарев П. П., Улин В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 10. С. 2367–2371.
65. Перов А. А., Чернева Е. П., Туницкий Н. Н.//ЖФХ. 1962. Т. 36. С. 407–408.
66. Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1968. Вып. 2. 214 с.; 1969. Вып. 3. 216 с.; 1971. Вып. 5. 240 с.
67. Альтшулер Г. Н., Курсанов М. П.//ЖФХ. 1986. Т. 60, № 10. С. 2504–2507.
68. Долгоносоев А. М., Гарбар А. М.//Там же. 1986. Т. 60, № 1. С. 199–200.
69. Spiegler K. S.//J. Electrochem. Soc. 1953. V. 100, P. 303–307.
70. Николаева Н. И., Филимонова А. М.//ЖФХ. 1963. Т. 37, № 10. С. 2451–2455.
71. Альтшулер Г. Н., Серебренников В. В.//ЖФХ. 1972. Т. 46, № 7. С. 1797–1800.
72. Филимонова А. М. Автореф. канд. дисс. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1966.
73. Федосеева О. П., Чернева Е. П., Туницкий Н. Н.//ЖФХ. 1959. Т. 33, № 4. С. 936–941.
74. Чернева Е. П., Некрасов В. В., Туницкий Н. Н.//Там же. 1956. Т. 30, № 9. С. 2185–2189.
75. Hering B., Bliss H.//Am. Inst. Chem. Eng. J. 1963. V. 9, № 3. P. 495–501.
76. Мамонтова О. М.//ЖФХ. 1955. Т. 29, № 2. С. 476–478.
77. Илларионов В. В., Кадис Р. Л., Мусакин А. П. и др.//Радиохимия. 1974. Т. 16, № 3. С. 325–329.
78. Tetenbaum M., Gregor H. P.//J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 687–692.
79. Попков Ю. М., Калинина М. Д., Николаев Н. И., Туницкий Н. Н.//ЖФХ. 1973. Т. 47, № 1. С. 194–198.
80. Федосеева О. П., Туницкий Н. Н.//Там же. 1959. Т. 33, № 5. С. 1140–1144.
81. Кинетика и динамика физической адсорбции. Труды III Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. 286 с.
82. Turner J. C. R., Chach M. R., Johnson A. S. W., Snowdon C. B.//Chem. Eng. Sci. 1966. V. 21, № 4. P. 317–321.
83. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена/Пер. с нем.; Под ред. К. В. Чмутова. М.: ИЛ, 1963. 500 с.
84. Boyd G. E., Soldano B. A.//J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 6091, 6105.
85. Kuo C. W., David M. M.//Am. Inst. Chem. Eng. J. 1963. V. 9. № 3. P. 365–369.
86. Schwarz A., Marinsky J. A., Spiegler K. S.//J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 918–923.
87. Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1965. № 2. С. 7–10.
88. Самборский И. В., Касьяненко Е. И.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1969. Вып. 3. С. 113–115.
89. Нам Л. С., Захаров Е. И., Дьяков В. С. и др.//ЖПХ. 1981. Т. 54, № 6. С. 1326–1329.
90. Мошевитина А. А., Андреев М. Б.//Там же. 1975. Т. 48, № 7. С. 1599–1601.
91. Червинская О. В., Измайлова Д. Р., Анпилова Н. С.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1966. Вып. 1. С. 117–124.
92. Бедюх Г. А., Черевков В. В., Анищенко И. А. и др.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1972. Вып. 7. С. 90–93.
93. Бедюх Г. А., Ивакина Е. И., Лаврова З. Р. и др.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1975. Вып. 10. С. 150–154.
94. Ивакина Е. И., Зубец Н. Н., Лаврова З. Д., Лебединская Г. А.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1976. Вып. 11. С. 92–95.
95. Мазо А. А., Анпилова Н. С., Паракисевич М. В., Серебряков А. Е.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1971. Вып. 6. С. 106–108.
96. Мазо А. А., Анпилова Н. С., Образцов А. А., Серебряков А. Е.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1968. Вып. 2. С. 101–104.
97. Копылов А. С., Козлова Т. Д., Дашдэндэв О.//Тр. Моск. энерг. инст. 1982. № 575. С. 60–62.

98. Мелешко В. П., Анпилова Н. С., Романов М. Н., Червинская О. В.//ЖПХ. 1960. Т. 33, № 11. С. 2481–2486.
99. Евсикова Л. П., Дыгай Т. Г., Тарасова Л. Н. и др.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1971. Вып. 6. С. 114–118.
100. Мелешко В. П., Червинская О. В., Анпилова Н. С., Романов М. Н.//ЖПХ. 1960. Т. 33, № 1. С. 248–253.
101. Kaur J. P.//Fert. News. 1982. V.27, № 3. P. 20–23.
102. Кунин Р., Майерс Р. Ионнообменные смолы/Пер. с англ. Под ред. Г. Г. Петрова. М.: ИЛ, 1952. 216 с.
103. Суслина Т. Г., Шмарова В. Г., Войтович В. Б.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1971. Вып. 6. С. 126–131.
104. Мягкой О. Н., Иванова Л. И., Заяц П.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1972. Вып. 2. С. 70–75.
105. Короткина Л. Г., Баев Ф. Г.//ЖПХ. 1967. Т. 40, № 7. С. 1626–1628.
106. Мохов А. Г., Савельев С. С.//ЖПХ. 1977. Т. 50, № 7. С. 1642–1644.
107. Зенькевич Л. А., Константинов В. А., Волжинский А. И.//Там же. 1987. Т. 60, № 5. С. 1211–1213.
108. Ключкова Т. А., Чикин Г. А., Войтович В. Б.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1966. Вып. 1. С. 198–204.
109. Заборский А. А., Лакомкина В. П., Васин В. Я. и др.//ЖПХ. 1987. Т. 60, № 7, С. 1655–1657.
110. Борбат В. Ф., Лещ И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1976. 359 с.; Ионнообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки. Справочник. 3-е изд./Под ред. Б. Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1983. 206 с.
111. Кудрявцев Н. Т. Электрохимические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 351 с.; Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наук. думка, 1983. 240 с.
112. Кудряшова Р. И., Харлампович Г. Д., Юшкова М. В.//ЖПХ. 1969. Т. 42. № 4. С. 823–829.
113. Кудряшова Р. И., Харлампович Г. Д.//Там же. 1969. Т. 42, № 10. С. 2208–2212.
114. Сердюкова М. И., Млекой О. Н., Мелешко В. П.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1972. Вып. 7. С. 60–65.
115. Мягкой О. Н., Фокина Н. И., Чурсина Ю. А.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1972. Вып. 4. С. 77–81.
116. Куролап Н. С., Хаустова Т. Л., Евсикова Л. П.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1974. Вып. 9. С. 62–66.
117. Куролап Н. С., Измайлова Д. Р., Косьянова Н. И., Сафонова З. Н.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1983. Вып. 16. С. 65–67.
118. Куролап Н. С., Измайлова Д. Р., Косьянова Н. И., Обыденная Н. Г.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1982. 15. С. 29–33.
119. Белахов В. В., Момот Н. Н., Кононов В. Н., Самсонов Г. В.//ЖПХ. 1981. Т. 54, № 5. С. 1164–1167; Атабекян Т. В., Елькин Г. Э., Самсонов Г. В.//Там же. 1984. Т. 57, № 7. С. 1606–1609; Вольский В. С., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В.//Там же. 1985. Т. 58, № 9. С. 2074–2078; Морозова А. Д., Пирогов В. С., Самсонов Г. В.//ЖФХ. 1987. Т. 61, № 1. С. 149–153.
120. Коренман Я. И., Кобелева Н. С., Болотов В. М.//Тезисы докладов Всесоюзной конференции по ионному обмену. М.: Наука, 1979. С. 255.
121. Коренман Я. И., Алымова А. Т., Кобелева Н. С., Останкова Т. В.//ЖПХ. 1982. Т. 56, № 1. С. 228–231.
122. Мелешко В. П., Измайлова Д. Р., Червинская О. В., Анпилова Н. С.//Там же. 1963. Т. 36, № 1. С. 130–134.
123. Галкина Н. К., Сенявин М. М., Жигулева Т. И.//ЖФХ. 1984. Т. 58, № 9. С. 2268–2272.
124. Анпилова Н. С., Мазо А. А., Войтович В. Б., Образцов А. А.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1966. Вып. 1. С. 130–133.

125. Галкина Н. К., Сенявин М. М., Ипполитов О. Д., Колотилина Н. К.//ЖФХ. 1983. Т. 57, № 9. С. 2316–2319; 2319–2322; Там же. 1984. Т. 58, № 6. С. 1506–1509; Галкина Н. К., Сенявин М. М.//Там же. 1972. Т. 46, № 5. С. 1205–1209.
126. Ласкорин Б. Н., Слесарева Д. Д., Жарова Е. В.//ЖПХ. 1975. Т. 48, № 1. С. 43–46.
127. Тарасова Э. Г., Воздвиженский В. Ф., Дадабаев А. Ю.//ЖФХ. 1984. Т. 58, № 1. С. 191–194.
128. Салдадзе К. М., Копылова В. Д.//Ж. аналит. хим. 1972. Т. 27, № 5. С. 956–960.
129. Херинг Г. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 280 с.
130. Тарасова Э. Г., Воздвиженский В. Ф., Дадабаев А. Ю.//ЖФХ. 1978. Т. 52, № 10. С. 2617–2619.
131. Серова И. Б., Сорочан А. М., Валькова А. К.//ЖПХ. 1985. Т. 58, № 1. С. 70–74.
132. Вакуленко В. А., Коровина И. А., Самборский И. В.//Там же. 1976. Т. 49, № 1. С. 53–54.
133. Сорочан А. М., Строганова Н. В., Ветрова О. Л., Каргман В. Б.//ЖФХ. 1983. Т. 57, № 12. С. 3002–3005.
134. Холмогоров А. Г., Ильичев С. Н., Тыняная Г. Г., Ванеева Т. Д.//ЖПХ. 1978. Т. 51, № 2. С. 256–260.
135. Ласкорин Б. П.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1970. Т. 15, № 4. С. 388–392.
136. Евсикова Л. П., Дровяников И. Ф., Тарасова А. Н., Шевченко Р. Ш.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1971. Вып. 5. С. 194–198.
137. Лурье Ю. Ю., Анпилова Н. С. Очистка сточных вод. М.: ВНИИ ВОДГЕО., 1962. 26 с.
138. Гарбар А. М.//ЖПХ. 1986. Т. 59, № 3. С. 657–658.
139. Бокастов Г. М., Меркулов В. А.//Химия и технология соединений хрома. Свердловск: УПИ, 1981. Вып. 52. С. 52–55.
140. Белякова Л. Д., Киселев А. В. и др.//ДАН СССР. 1973. Т. 213. С. 1311–1313.
141. Белякова Л. Д., Киселев А. В. и др.//Колл. журн., 1975. Т. 37. С. 340–344.
142. Николаев А. В. и др.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1969. Вып. 4, № 9. С. 129–132.
143. Вулих А. И., Архипов С. М.//ЖПХ. 1968. Т. 41, № 1. С. 216–218.
144. Мягкой О. Н., Крутских А. С.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1980. Вып. 13. С. 95–99.
145. Мягкой О. Н., Крутских А. С., Мелешко В. П.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1975. Вып. 10. С. 106–109.
146. Казаков Е. В.//ЖФХ. 1975. Т. 49, № 11. С. 2961–2964.
147. Аловяйников А. А., Вулих А. И., Рябикина Л. Г.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1980. Вып. 13. С. 99–103.
148. Диванков А. Б. и др.//ЖПХ. 1962. Т. 35, № 5. С. 1133–1136.
149. Субботин А. И., Максимова Н. Ф.//Там же. 1978. Т. 51, № 12. С. 2695–2700.
150. Звезгинцева Г. Б., Гинзбург Б. Г., Корчилава Е. Я. и др.//Там же. 1965. Т. 38, № 5. С. 1102–1104.
151. Левченко Т. М., Савчина Л. А.//Химия и технология воды. 1982. Т. 4, № 6. С. 494–507.
152. Шамрицкая И. П., Селеменев В. Ф., Войтович В. Б.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1974. Вып. 9. С. 24–27.
153. Рожкова М. В., Чикин Г. А., Тягунова В. И. и др.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1974. Вып. 9. С. 189–194.
154. Рожкова М. В., Тягунова В. И., Чикин Г. А.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1975. Вып. 10. С. 83–86.
155. Вакуленко В. А., Кузнецова Е. П., Самборский И. В.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1974. Вып. 9. С. 127–130.
156. Брайловский Б. С., Шаманаев Ш. Ш., Пушкарев В. В.//ЖПХ. 1978. Т. 51, № 3. С. 559–562.
157. Яскович Г. А., Елькин Г. Э., Самсонов Г. В.//Там же. 1986. Т. 59, № 5. С. 1170–1173; Пушкарев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особен-

- ности очистки сточных вод от ПАВ. М.: Химия, 1975. 160 с.
158. *Водолазов Л. И., Ласкорин Б. Н., Лошманова Э. М., Родионова В. В.* //ЖПХ, 1976. Т. 49, № 5. С. 987–990.
 159. *Плаксин И. Н., Тэтару С. А.* Гидрометаллургия с применением ионитов. М.: Металлургия, 1964. 258 с.
 160. *Каразис Б. Ю., Бучис С. В., Пиличаускас А. А.* //Энергетик. 1972. № 2. С. 18–21; *Пошко Л. С., Марьянчук Д. М.* //Теплоэнергетика. 1973. № 5. С. 20–22.
 161. *Славинская Г. В., Зеленева Л. А.* //Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1980. Вып. 13. С. 85–90.
 162. Методы исследования ионитов/Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. М.: Химия. 1976. 68 с.
 163. *Корнелли М. Э., Плинтус А. М., Ососков В. К.* //ЖПХ. 1983. Т. 56, № 4. С. 903–905.
 164. *Богатырев В. Л.* Иониты в смешанном слое. Л.: Химия, 1968. 212 с.
 165. *Кудряшев В. С.* Исследование вопросов получения высокомолекулярной лигносульфоновой кислоты и использование ее для регенерации катионита в смешанном слое. Дис. . . . канд. техн. наук. Л.: СЗПИ, 1970.
 166. *Bolto D. E. et al.* //Chemtech. 1975. V. 5. P. 303–307.
 167. *Знаменский Ю. П., Давыдова Г. Н.* //ЖФХ. 1985. Т. 59, № 1. С. 217–219.
 168. *Sharples P. M., Bolto B. A.* //Desalination. 1977. V. 20, № 1–3. P. 391–395; *Maeda T., Hirano T.* //Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan. 1977. V. 31, № 1. P. 20–25.
 169. *Kerestecioglu A. A., El-Nachar A. M.* //Arabian J. Sci. a. Eng. 1983. V. 8, № 3. P. 209–220.
 170. *Пятигорец Л. Ф., Лебедев К. Б., Дубянская А. С.* //Сб. тр. н.-и. и проект. инст. по обогащ. руд. цв. мет. 1980. № 23. С. 3–12.
 171. *Чумаков В. А., Горшков В. И.* //ЖФХ. 1979. Т. 53, № 11. С. 2921–2922.
 172. *Евдокимов В. Д., Колесникова Н. В., Кузнецов О. П.* //Опреснение воды и ее использование в системах водного хозяйства промышленных предприятий. М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1982. С. 20–22.
 173. *Кац Б. М., Малиновский Е. К., Альтшуль В. Я.* //ЖПХ. 1986. Т. 59, № 7. С. 1489–1493.
 174. *Кац Б. М., Кутовая Л. М., Альтшуль В. Я.* //Там же. 1987. Т. 60, № 4. С. 731–735.
 175. *Мягкой О. Н., Миль Б. Е., Сердюкова М. И. и др.* //Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1975. Вып. 10. С. 165–170.
 176. *Лукин В. Д., Анцыпович И. С.* Регенерация адсорбентов. Л.: Химия, 1983. 214 с.
 177. *Неутан Е., o'Donnell I. J.* //J. Coll. Sci. 1949. V. 4. P. 405–409.
 178. *Даванков А. Б., Антова Т. А.* //ЖПХ. 1962. Т. 35, № 10. С. 2171–2175.
 179. *Даванков А. Б., Антова Т. А., Гитерман Э. М.* //Там же. 1961. Т. 34, № 8. С. 1852–1857.
 180. *Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П., Макарова В. А.* //ЖФХ. 1970. Т. 44, № 1. С. 132–134.
 181. *Гнусин Н. П., Мешечников А. И.* //Электрохимия, 1980. Т. 16, № 4. С. 552–555.
 182. *Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П., Соболевская Т. Т.* //ЖПХ. 1972. Т. 45, № 6. С. 1364–1367.
 183. *Мелешко В. П., Золотарева Р. И., Пестушко Н. Н., Исаев Н. И.* //ЖФХ. 1972. т. 46, № 5. С. 1188–1191.
 184. *Сотскова Т. З., Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П. и др.* //Там же 1973. Т. 47, № 11. С. 2847–2849.
 185. *Гребенюк В. Д.* Электродиализ. Киев: Техника, 1976. 158 с.
 186. *Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Мишагин В. А.* //Энергохимия. 1973. Т. 9, № 1. С. 111–115.
 187. *Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П., Муха С. И.* // ЖФХ. 1973. Т. 48, № 7. С. 1809–1811.
 188. *Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П., Муха С. И.* //Там же. 1971 Т. 45, № 10. С. 2690–2693.

189. Мелешко В. П., Шапошник В. А., Исаев Н. И. и др.//Там же. 1971. Т. 45, № 1. С. 196–200.
190. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Мишагин В. А., Магурова А. П.//Укр. хим. журн. 1973. Т. 39, № 2. С. 128–131.
191. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Мишагин В. А.//Теорст. и эксперим. химия. 1973. Т. 9, № 5. С. 697–701.
192. Исаев Н. И., Пестушко Н. Н., Цыгурова Л. И.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1968. Вып. 2. С. 70–72.
193. Исаев Н. И., Пестушко Н. Н.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1966. Вып. 1. С. 106–111.
194. Исаев Н. И., Пестушко Н. Н.//Тр. Воронежск. технол. ин-та. 1968. Т. 17, вып. 1. С. 186–189.
195. Исаев Н. И., Пестушко Н. Н.//ЖФХ. 1971. Т. 45, № 1. С. 172–175.
196. Мелешко В. П., Шапошник В. А., Пестушко Н. Н.//Электрохимия. 1971. Т. 7, № 10. С. 1474–1476.
197. Фролов Ю. Г., Гродский А. С., Тащенко Л. А. //Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1980. Т. 23, № 12. С. 1515–1519.
198. Гребенюк В. Д., Соболевская Т. Т., Махно А. Г.//Колл. журн. 1976. Т. 38, № 6. С. 1170–1173.
199. Галингер Э. В., Муха С. И., Гребенюк В. Д.//ЖПХ. 1974. Т. 47, № 9. С. 2113–2116.
200. Исаев Н. И., Пестушко Н. Н., Золотарева Р. И.//Тр. Воронежск. технол. ин-та. 1971. Т. 19, вып. 2. С. 101–106.
201. Исаев Н. И., Пестушко Н. Н.//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1966. Вып. 1. С. 112–116.
202. Мелешко В. П., Шапошник В. А., Пестушко Н. Н.//ЖФХ. 1973. Т. 47, № 8. С. 2153–2157.
203. Мелешко В. П., Исаев Н. И., Пестушко Н. Н. и др.//Там же. 1971. Т. 45, № 2. С. 482–485.
204. Краснова Т. А., Гребенюк В. Д.//Электрохимия. 1977. Т. 13, № 7. С. 970–974.
205. Исаев Н. И., Краснова Т. А., Шапошник В. А.//Там же. 1971. Т. 7, № 1. С. 487–490.
206. Прохоренко Н. И., Гребенюк В. Д.//Укр. хим. журн. 1973. Т. 39, № 5. С. 500–501.
207. Краснова Т. А., Исаев Н. И., Гребенюк В. Д.//Электрохимия. 1974. Т. 10, № 10. С. 1461–1463.
208. Краснова Т. А., Гребенюк В. Д.//ЖФХ. 1976. Т. 50, № 7. С. 1745–1748.
209. Козырь С. Н., Писарчук В. И., Гребенюк В. Д.//Колл. журн. 1977. Т. 39, № 4. С. 771–773.
210. Физико-химические методы выделения соединений легких и редких металлов. Алма-Ата: Наука, 1965. 178 с.
211. Мокрыйшев А. И., Дадабаев А. Ю.//Ионообменные материалы и их применение. Алма-Ата: Наука, 1968. С. 65–70.
212. Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Репринцев С. Л., Никоненко В. В.//Электрохимия. 1979. Т. 15, № 8. С. 1124–1132.
213. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.//Там же. 1978. Т. 14, № 5. С. 660–666.
214. Тихомиров И. А., Курин М. Н., Мальцев Г. И.//Там же. 1973. Т. 9, № 10. С. 1502–1504.
215. Алымова Л. Т., Шаталова А. Я., Мелешко В. П.//ЖФХ. 1971. Т. 45, № 6. С. 1495–1498.
216. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 238 с.
217. Рачинский В. В., Сладкоз К. М., Рустамов С. М.//ЖФХ. 1966. Т. 40, № 3. С. 599–602.
218. Лурье А. А., Рачинский В. В., Мазо А. А., Мелешко В. П.//ТОХТ, 1967. Т. 1, № 6. С. 796–802.

219. Лурье А. А., Рачинский В. В., Мазо А. А. и др.//Там же. С. 803–807.
220. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 736 с.
221. Теория ионного обмена и хроматографии/Под ред. В. В. Рачинского. М.: Наука, 1968. 246 с.
222. Рачинский В. В., Рустамов С. М.//ЖФХ. 1966. Т. 40, № 8. С. 1801–1805.
223. Мясников М. А., Гольберт К. А.//Там же. 1953. Т. 27, № 9. С. 1311–1316.
224. Золотарев П. П., Радушкевич Л. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968. № 8. С. 1906–1908.
225. Беляев Н. М., Рядно А. А. Методы теории теплопроводности. М.: Высшая школа. 1982. Т. 1. 328 с.; Т. 2. 304 с.
226. Зенькевич Л. А., Константинов В. А., Волжинский А. И., Смирнов Н. Н.//ЖПХ. 1984. Т. 57. № 10. С. 2377–2380; Родин В. Н., Пластинина Л. В., Волжинский А. И., Константинов В. А.//Там же. 1987. Т. 60, № 2. С. 417–421; Константинов В. А., Зенькевич Л. А., Родин В. Н. и др.//Там же. 1988. Т. 61, № 3. С. 655–658.
227. Зенькевич Л. А., Константинов В. А., Волжинский А. И., Смирнов Н. Н.//Там же. 1986. Т. 59, № 4. С. 792–795.
228. Николаев Н. И., Калинина М. Д., Чувилева Г. Г.//ЖФХ. 1970. Т. 44, № 12. С. 3110–3114.
229. Николаев Н. И., Муромцев В. И., Чувилева Г. Г., Калинина М. Д.//Там же. 1967. Т. 41, № 2. С. 504–506.
230. Саидхмедов У. А., Джалилов А. К., Вулих А. И. и др.//ЖПХ. 1975. Т. 48, № 10. С. 2146–2150.
231. Винаров И. В., Гринберг А. Н.//ЖФХ. 1969. Т. 43, № 11. С. 2894–2898.
232. Гринберг А. Н., Винаров И. В., Кушнирская Е. И.//Там же 1972. Т. 46, № 1. С. 34–39.
233. Маслова Г. Б., Назаров П. П., Чмутов К. В.//Там же. 1967. Т. 41, № 11. С. 2985–2987.
234. Маторина Н. Н., Чмутов К. В., Сафонова Н. Д., Шепетюк Л. В.//Там же. 1964. Т. 38, № 8. С. 1942–1949.
235. Маторина Н. Н., Чмутов К. В., Сафонова Н. Д., Шепетюк Л. В.//ДАН СССР. 1963. Т. 152, № 4. С. 915–918.
236. Чумаков В. А., Сибирцева А. Б., Горшков В. И.//ЖФХ. 1986. Т. 56, № 6. С. 1504–1505.
237. Саидхмедов У. А., Джалилов А. К., Вулих А. И. и др.//ЖПХ. 1975. Т. 48, № 11. С. 2419–2423.
238. Тихомиров И. А., Гофман Э. Р., Тихонов Г. С.//ЖФХ. 1973. Т. 47, № 9. С. 2365–2367.
239. Закруллаев Б. Д., Саидхмедов У. А., Ризаев Н. У., Убайдуллаев Ш. З.//ЖПХ. 1976. Т. 49, № 3. С. 648–650.
240. Чувилева Г. Г., Николаев Н. И., Калинина М. Д.//ЖФХ. 1971. Т. 45, № 1. С. 117–120.
241. Чувелева Э. А., Назаров П. П., Чмутов К. В.//Там же. 1972. Т. 46, № 11. С. 2865–2869.
242. Рыжов Е. М., Пашков А. Б., Лебедев В. С.//Там же. 1976. Т. 50, № 10. С. 2560–2563.
243. Алексеенко В. А.//Там же. 1973. Т. 47, № 5. С. 1275–1277.
244. Мацкевич Е. С., Борышкевич Л. Д., Каюмова Г. Х.//ЖПХ. 1980. Т. 53. № 6. С. 1234–1237.
245. Пахолков В. С., Рычков В. Н.//Там же. 1983. Т. 56, № 5. С. 1018–1022.
246. Убайдуллаев Ш. З., Ризаев Н. У., Джураев З. Н., Пенский А. В.//Там же. 1975. Т. 48, № 10. С. 2277–2279.
247. Маторина Н. Н., Сафонова Н. Д., Чмутов К. П.//ЖФХ. 1966. Т. 40, № 3. С. 631–636.
248. Копылова В. Д., Салдадзе К. М., Асамбадзе Г. Д.//Там же. 1971. Т. 45, № 1. С. 102–106.

249. Асамбадзе Г. Д., Копылова В. Д., Салдадзе К. М.//Там же. 1970. Т. 44, № 1. С. 257.
250. Семеновская Т. Д., Авгуль В. Т., Чмутов К. В.//Там же. 1964. Т. 38, № 10. С. 2520–2522.
251. Зубкова Е. И., Корниенко А. В., Ольшанова К. М., Тонконог Л. Г.//ЖФХ. 1969, Т. 43, № 8. С. 2106–2110.
252. Тонконог Л. Г., Ольшанова К. М., Зубкова Е. И., Корниенко А. В.//Там же. 1970. Т. 44, № 6. С. 1492–1496.
253. Тонконог Л. Г., Зубкова Е. И., Ольшанова К. М., Корниенко А. В.//Там же. № 11. С. 2879–2882.
254. Морозова Е. Г., Казанцев Е. И., Никашина В. А.//Там же. 1976. Т. 50, № 2. С. 501–504.
255. Эфендиев А. А., Шахтактинская А. Т., Николаев Н. И.//Азерб. хим. журн. 1978. № 3. С. 86–90.
256. Шахтактинская А. Т., Эфендиев А. А., Николаев Н. И.//Там же. 1977. № 4. С. 137–143.
257. Эфендиев А. А., Ибрагимов Ч. Ш., Золотарев П. П. и др.//ЖФХ. 1982. Т. 56, № 7. С. 1803–1805.
258. Сорочан А. М., Кац Э. М., Веницианов Е. В., Гурьянова Л. Н.//Там же. 1987. Т. 61, № 8. С. 2121–2126.
259. Наумова Л. В., Чащина О. В.//Там же. № 9. С. 2429–2433.
260. Копылова В. Д., Вальдман А. И., Бойко Э. Т. и др.//Там же. 1982. Т. 56, № 4. С. 899–902.
261. Копылова В. Д., Вальдман А. И., Бойко Э. Т. и др.//Там же. С. 903–906.
262. Эрстави В. Д., Голубев В. С., Ольшанова К. М. и др.//Там же. 1974. Т. 48, № 4. С. 938–941.
263. Серова И. Б., Строганова Н. В., Ветрова О. Л., Сорочан А. М.//ЖПХ. 1982. Т. 55, № 4. С. 789–794.
264. Сорочан А. М., Сенявин М. М., Серова И. Б. и др.//ЖФХ. 1983. Т. 57, № 12. С. 3006–3008.
265. Копылова В. Д., Ольшанова К. М.//Там же. 1970. Т. 44, № 3. С. 653–657.
266. Альтшулер Г. Н., Кирсанов М. П.//Там же. 1987. Т. 61, № 6. С. 1588–1592.
267. Леесенченко И. А., Стриженюк С. Л.//Там же. 1968. Т. 42. № 7. С. 1840–1842.
268. Семеновская Т. Д., Авгуль В. Т., Чмутов К. В.//Там же. 1972. Т. 46, № 5. С. 1191–1195.
269. Нестеров А. В., Смирнов Н. Н.//ЖПХ. 1984. Т. 57, № 9. С. 2110–2112.
270. Легенченко И. А., Стриженюк С. Л.//ЖФХ. 1968. Т. 42, № 5. С. 1224–1227.
271. Маторина Н. Н., Шепетюк Л. В., Чмутов К. В.//Там же. 1967. Т. 41, № 9. С. 2345–2347.
272. Бобкова Л. А., Чащина О. В., Светлов А. К.//Там же. 1986. Т. 60, № 5. С. 1289–1290.
273. Маторина Н. Н., Шепетюк Л. В., Чмутов К. В.//Там же. 1967. Т. 41, № 7. С. 1802–1804.
274. Маторина Н. Н., Сафонова Н. Д., Шепетюк Л. В., Чмутов К. В.//Там же. 1970. Т. 44, № 2. С. 486–490.
275. Водлазов Л. И., Кварацхели Ю. К., Мурзинов В. И. и др.//Там же. 1980. Т. 54, № 5. С. 1322–1323.
276. Колесник Е. С., Макарова С. Б., Пахомова Э. М., Егоров Е. В.//Там же. 1972. Т. 46, № 4. С. 979–982.
277. Крылов О. Т., Новиков П. Д.//Там же. 1979. Т. 53, № 5. С. 1267–1270.
278. Парамонова В. И., Акопов Г. А., Кочеванова Л. А.//Радиохимия. 1967. Т. 9, № 6. С. 642–652.
279. Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А.//ЖФХ. 1985. Т. 59, № 1. С. 145–148.
280. Киселева Е. Д., Хасанова В. М., Чмутов К. В.//Там же. 1977. Т. 51, № 1. С. 82–84.
281. Ушакова Г. И., Знаменский Ю. П., Касперович А. И.//Там же. 1979. Т. 53, № 4. С. 1003–1004.

282. Ушакова Г. И., Знаменский Ю. П., Григорьев В. А. // Там же. 1976. Т. 50, № 6. С. 1574–1575.
283. Ушакова Г. И., Знаменский Ю. П., Касперович А. И. // Там же. 1979. Т. 53, № 4. С. 926–929.
284. Бунева Н. М., Шамрицкая И. П. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1983. Вып. 16. С. 12–16.
285. Давыдова Г. Н., Знаменский Ю. П., Зорина А. И. и др. // ЖПХ. 1985. Т. 58, № 6. С. 1387–1390.
286. Кононова Г. Н., Плотников О. А., Мартюшин А. И., Одинцов К. Ю. // ЖФХ. 1987. Т. 61, № 5. С. 1364–1366.
287. Тер-Григорян С. А., Кононова Г. Н., Мартюшин А. И. // Там же. 1980. Т. 54, № 5. С. 1275–1276.
288. Образцова А. Е., Шашалевич М. П., Чикризова Н. П. // ЖПХ. 1969. Т. 42, № 8. С. 1877–1880.
289. Гантман А. И., Тулупов П. Е. // ЖФХ. 1984. Т. 58, № 10. С. 2507–2510.
290. Кац Б. М., Малиновский Е. К. // ЖПХ. 1978. Т. 51, № 9. С. 1989–1992.
291. Кац Б. М., Малиновский Е. К. // Там же. 1980. Т. 53, № 6. С. 1242–1244.
292. Рубене М. Х., Пирогов В. С., Самсонов Г. В. // ЖФХ. 1980. Т. 53, № 4. С. 760–764.
293. Морозова А. Д., Пирогов В. С., Самсонов Г. В. // Там же. 1987. Т. 61, № 1. С. 149–153.
294. Либинсон Г. С., Васина Н. М. // Там же. 1968. Т. 42, № 8. С. 2115–2118.
295. Либинсон Г. С. // Там же. 1974. Т. 48, № 1. С. 189–190.
296. Самсонов Г. В., Елькин Г. Э., Воробьева В. Я., и др. // Там же. 1973. Т. 47, № 6. С. 1542–1544.
297. Генеда А. Ш., Самсонов Г. В. // Там же. 1970. Т. 44, № 12. С. 3128–3130.
298. Момот Н. Н., Самсонов Г. В. // ЖПХ. 1974. Т. 47, № 4. С. 917–919.
299. Елькин Г. Э., Атабекян Т. В., Самсонов Г. В. // Там же. 1984. Т. 57, № 10. С. 2222–2225.
300. Ракутина Н. С., Рубене М. Х., Елькин Г. Э., Самсонов Г. В. // Там же. 1982. Т. 55, № 4. С. 780–784.
301. Перевозская Н. А., Яхонтова Л. Ф., Брунс Б. П. и др. // ЖФХ. 1975. Т. 49, № 4. С. 1009–1011.
302. Вайсберг Э. С., Яхонтова Л. Ф., Брунс Б. П. // Там же. 1967. Т. 41, № 4. С. 892–895.
303. Гаврилова Н. Н., Пирогов В. С., Морозова А. Д. и др. // Там же. 1980. Т. 54, № 2. С. 468–469.
304. Островский Д. И., Морозова А. Д., Дмитриенко Л. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 5. С. 1214–1217.
305. Шатаева Л. К., Широхова Т. О., Самсонов Г. В. // Колл. журн. 1976. Т. 38. С. 530–534.
306. Осокина М. П., Андреева Л. Г., Зубакова Л. Б. // ЖПХ. 1981. Т. 54, № 2. С. 439–442.
307. Гаврилова Н. Н., Пирогов В. С., Морозова А. Д. и др. // Там же. № 5. С. 1190–1192.
308. Вакуленко В. А., Кузнецова Е. П., Самборский И. В. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1973. Вып. 8. С. 58–60; Вакуленко В. А., Кузнецова Е. П., Самборский И. В. ЖФХ. 1974. Т. 48, № 4. С. 988–989.
309. Бруцкус Т. К., Салдадзе К. М., Уварова Э. А. и др. // ЖФХ. 1973. Т. 47, № 6. С. 1528–1530.
310. Бруцкус Т. К., Салдадзе К. М., Уварова Э. А. и др. // Там же. 1973. Т. 47, № 2. С. 353–357.
311. Либинсон Г. С., Савицкая Е. М. // Там же. 1963. Т. 37, № 12. С. 2706–2712.
312. Бельфер С. И., Салдадзе К. М., Гинцберг Э. Г., Коварская Б. М. // Там же. 1970. Т. 44, № 4. С. 1104–1105.
313. Либинсон Г. С., Михалев А. В. // Там же. 1969. Т. 43, № 9. С. 2315–2318.
314. Либинсон Г. С., Савицкая Е. М., Брунс Б. П. // Там же. 1963. Т. 37, № 2. С. 420–425.

315. *Либинсон Г. С., Савицкая Е. М., Брунс Б. П.*//Там же. 1963. Т. 37, № 3. С. 641–643.
316. *Либинсон Г. С., Савицкая Е. М.*//ЖФХ, 1963. Т. 37, № 10. С. 2330–2333.
317. *Салдадзе К. М., Бруцкус Т. К., Федцова М. А. и др.*//Там же 1970. Т. 44, № 11. С. 2815–2819.
318. *Белая С. Ф., Огородникова И. М., Коломейцев О. П. и др.*//ЖПХ. 1978. Т. 51, № 5. С. 1006–1010.
319. *Тарасова Т. И., Лейкин Ю. А., Треушникова Н. Ю.*//Там же 1985. Т. 58, № 3. С. 512–516.
320. *Белахов В. В., Момот Н. Н., Кононов В. Н., Самсонов Г. В.*//Там же. 1981. Т. 54, № 6. С. 1424–1426.
321. *Браяловский Б. С., Шаманаев Ш. Ш., Аникин Ю. В.*//Там же. 1980. Т. 53, № 8. С. 1869–1872.
322. *Аникин Ю. В., Никифоров А. Ф., Ничкова И. И., Браяловский Б. С.*//Там же. 1981. Т. 54, № 2. С. 439–442.
323. *Даванков А. Б., Звегинцева Г. В., Зубакова Л. Б., Шестерина Н. И.*//Там же. 1970. Т. 43, № 1. С. 202–205.
324. *Яскович Г. А., Елькин Г. Э., Самсонов Г. В.*//ЖФХ. 1980. Т. 54, № 5. С. 1340–1341.
325. *Яскович Г. А., Елькин Г. Э., Самсонов Г. В.*//ЖПХ. 1986. Т. 59, № 5, С. 1170–1173.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Амфолиты 87 сл.

Аниониты

- восстановление 106
- высокоосновные 219, 220
- гелевые 219 сл.
- низкоосновные 220 сл.
- область применения 216
- отравление 105, 106
- поликонденсационного типа 222
- полимеризационного типа 220 сл.
- пористые 219 сл.
- регенерация
 - от красящих веществ 101 с
 - от органических веществ 98 сл.
 - от поверхностно-активных веществ (ПАВ) 104, 105
 - термохимическая 110 сл.
 - химическая, технология 82 сл.
 - электрохимическая 132, 133
- свойства 216 сл.

Антибиотики 195 сл.

Аппарат (ы)

- барабанные 13
- взаимное движение фаз
 - противоточное 7, 8, 14, 17, 19 сл.
 - прямоточное 7, 8, 17 сл.
 - смешанное 7, 8, 12, 17, 18
- гидродинамические режимы 7, 8
- каскад 17
- классификация 6, 7
- конические 17
- непрерывного действия
 - с бесконечной ионообменной лентой 24
 - с наружными циркуляционными трубами 18
 - со взвешенным слоем 19, 20
 - со смешанным движением фаз 17, 18
 - с плотным движущимся слоем ионита 12 сл.
 - с разреженным (псевдоожигенным, суспендированным) слоем 17 сл.
 - с распределительной пульсацией 22, 23
 - с циркулирующим слоем ионита 17

Аппарат (ы)

- организация контакта взаимодействующих фаз 7, 8
- основные типы 8 сл.
- периодического действия
 - с плотным движущимся слоем ионита 8 сл.
 - с разреженным (псевдоожигенным, суспендированным) слоем 16, 17
- полунепрерывного действия 15, 16
- режимы работы
 - непрерывный 7, 12 сл.
 - периодический 7 сл., 16, 17
 - полупериодический 15, 16
- с гидротараном 12, 13
- с неподвижным слоем ионита 16, 17, 141 сл.
- состояние слоя ионита 7 сл.
- способ передвижения ионита
 - гравитационный 7, 12
 - принудительный 7, 12, 13
- структура слоя 7 сл., 12
- типа КНСПР 13, 14
- цилиндрические 17

Барабанные аппараты 13

Безреагентные методы регенерации ионитов 4, 110 сл.

Белки 202 сл.

Бэррера уравнение 45

Взаимное движение фаз в аппарате

- противоточное 7, 8, 14, 17, 19 сл.
- прямоточное 7, 8, 17 сл.
- смешанное 7, 8, 12, 17, 18

Взаимодиффузия ионов

- в зерне ионита 29 сл.
- с учетом химического взаимодействия 33 сл.
- в ионите неоднородной структуры 40 сл.

Взвешенный слой 12, 16, 17, 19, 20

Внешнедиффузионная кинетика 144 сл.

Внешнее электрическое поле (ВЭП) 138 сл.

Внутренняя диффузия 27 сл., 149 сл.

Внутридиффузионная кинетика 28 сл., 149 сл.

Водоподготовка 58 сл., 106

Восстановление анионитов 106

Выносная регенерационная колонна 9

Высокоосновные аниониты 219, 220

Высота, эквивалентная теоретической ступени (ВЭТС) 8, 12, 16 сл.

Гелевые аниониты 219 сл.

Гелевые катиониты 216 сл.

Гидравлическая сепарация 11

Гидродинамические режимы в аппарате 7, 8

Гидротаран 10, 12, 13

Гельфериха теория 30 сл.

Градиент электрохимического потенциала 27

Движущийся слой ионита 12 сл.

Двухпроводная модель 140

Десорбция 4, 114 сл.

Динамическая объемная емкость ионита 8 сл.

Диффузия

внешняя 8, 16, 31, 144 сл.

внутренняя 27 сл., 149 сл.

продольная 143, 144, 148

с учетом электродиффузионного потенциала 28 сл.

Закон Фика 29, 32

Зарубежные аналоги синтетических ионообменных смол 216 сл.

Изотерма

Ленгмюра 25, 37

Никольского 25, 143, 146, 148

Фрейндлиха 25, 146, 155

Изотопный обмен 27, 46 сл.

Интенсификация процессов ионообмена 138 сл.

Ионитные фильтры периодического действия 8 сл.

Каскад аппаратов 17

Катиониты

гелевые 216 сл.

область применения 216 сл.

пористые 216 сл.

регенерация

от красящих веществ 78, 79

от органических веществ 81, 82

от поверхностно-активных веществ (ПАВ) 79 сл.

термохимическая 110 сл. химическая, технология 68 сл.

электрохимическая 128

свойства 216 сл.

сильнокислотные 216, 217

Катиониты

слабокислотные 218, 219

среднекислотные 217, 218

Кинетика ионообменной регенерации

внешнедиффузионная 144 сл.

внутريدиффузионная 28 сл.,

149 сл.

смешанодиффузионная 46, 47

термохимической 111 сл.

химической 26 сл.

электрохимической 120 сл.

Колонна (ы)

выносная регенерационная 9

коническая 17

пневмопульсационная КНСР 13, 14

противоточная

ПСК 22, 23

ПСК-Т 22, 23

с двумя псевдооживленными слоями ионита для сорбции иода 21

прямоточная ПСК-П 19

пульсационные 14, 19 сл.

с насадкой КРИМЗ 22 сл.

тарельчатая

секционированная коническими перегородками 23

с наклонными секционирующими перегородками 23

с переточными стаканами 19, 20, 22

цилиндрическая, периодического действия 17

Конвективный перенос 27 сл.

Конические аппараты 17

Константа

диссоциации 41

обмена ионов 26

равновесия, безразмерная 25

устойчивости комплекса 33

Концентрированные растворы 8, 10, 14

Коэффициент (ы)

активности 28, 29

взаимодиффузии 30 сл.

эффективные 45

Генри 49

диффузии 29 сл.

продольной 141

эффективные 32, 156, 195

неоднородности распределения функциональных групп 44, 45

самодиффузии 28, 30, 32, 44, 45, 49 сл., 139

Красящие вещества 78, 79, 101 сл., 207 сл.

Ленгмюра изотерма 25, 37

Магнитная сепарация 11, 107

Метод (ы)

Галеркина 153

моментов 47

ограниченного объема раствора
46, 47

постоянно обновляемого раство-
ра 45, 46

регенерации ионов

безреагентные 4, 110 сл.

термохимической 110 сл.

химической 25 сл.

электрохимической 116 сл.

Модель (и)

взаимодиффузии ионов, кинети-
ческие

в зерне ионита 29 сл.

в ионите неоднородной
структуры 40 сл.

с учетом химического взаи-
модействия 33 сл.

двухпроводная 140

равновесные 143

трехпроводная 117, 125

электрохимической регенерации
121 сл.

Набухание зерен ионита 27

Насадка

ГИАП-1 23

ГИАП-2 23

КРИМЗ 22 сл.

Неподвижный слой ионита 16 сл., 141 сл.

Нернста — *Планка* уравнение 29 сл.

Низкоосновные аниониты 220 сл.

Никольского изотерма 25, 143, 146, 148

Обессоливание 10, 133, 134

Однополярные иониты 128 сл.

Отмывка ионитов 4

Отравление анионитов 105, 106

Очистка хромсодержащих электроли-
тов 58

„Пачук” 17, 18

Плотный (сплошной) слой ионита 7 сл.

Псевмопульсационная колонна КИСПР
13, 14

Поверхностно-активные вещества
(ПАВ) 79 сл., 104, 105, 213, 214

Пористые аниониты 219 сл.

Пористые катиониты 216 сл.

Порозность 141

Потенциал

химический, стандартный 28

Потенциал

электродиффузионный 28, 29, 31,
32, 43

электрохимический 28

Провальные тарелки 20

Продольная диффузия 143, 144, 148

Продольное перемешивание 13, 14, 17,
23

Противоточные колонны 22, 23

Прямоточная колонна ПСК-П 19

Псевдоожожение 16 сл.

Пульсационные колонны 14, 19 сл.

Пульсация 22 сл.

Разреженный слой ионита 7, 8, 12,
16 сл.

Регенерирующие ионы 118 сл.

Режимы работы аппарата / сл.

Рециркуляция 55

Сжатие зерен ионита 27

Сильнокислотные катиониты 216, 217

Сиротерм-процесс 4, 21, 111 сл.

Слабокислотные катиониты 218, 219

Слой

вихревой, трехфазный 14

движущийся 12 сл.

напорный 12

неподвижный 16 сл., 141 сл.

плотный 7 сл.

разреженный (псевдоожоженный,
суспендированный) 7, 8, 12,
16 сл.

смешанный см. Смешанный слой
ионитов

Смеситель-отстойник 17, 18

Смешанодиффузионная кинетика 46,
47

Смешанный слой ионитов 10, 11, 119,
133 сл.

параллельная одноступенчатая
химическая регенерация 107,
108

последовательная двухступенча-
тая химическая регенерация
108 сл.

электрохимическая регенерация
влияние различных факто-
ров на процесс 135 сл.
схемы 133, 134

Состояние слоя ионита в аппарате 7 сл.

Способ передвижения ионита в аппара-
те 7, 12, 13

Среднекислотные катиониты 217, 218

Степень

завершения процесса (отработки
ионита) 34, 35, 44, 46 сл.

Степень

регенерации 26, 83 сл., 122 сл.

Структура ионита 27 сл.

Тарелка (и)

провальные 20

типа КРИМЗ 19, 22, 23

Тарельчатые колонны 19, 20, 22, 23

Теоретическая ступень контакта 12, 17

Термоваккумирование 4

Толщина диффузионного слоя 152, 153

Трехпроводная модель 117, 125

Трехфазный вихревой слой 14

Удельная электропроводность 140, 141

Уравнение

Бэррера 45

Викке 143

Вильсона 143

неразрывности 30, 35

Нернста — Планка 29 сл.

Эйнштейна 28

Установка

водоподготовки 10

для проведения сиротерм-про-
цесса 21

непрерывнодействующая проти-
воточная ионообменная
(НПИУ) 14, 15

с секционирующими перегород-
ками и мешалками, для очист-
ки щелочных полиэфиров 19

Ферромагнитные материалы 10, 11

Фика закон 29, 32

Флотация 107

Фракционный состав ионитов (смолы)
9, 23

Фрейндлиха изотерма 25, 146, 155

Химический потенциал, стандартный
28

Цилиндрические аппараты 17

Циркуляция 17, 18

Число

ступеней изменения concentra-
ции 12

Фарадея 28, 122 сл.

Электродиализная ячейка при перера-
ботке регенератов анионитовых
фильтров 58

Электродиффузионный перенос 27,
43

Электродиффузионный потенциал 28,
29, 31, 32, 43

Электроионитная очистка кислотных и
щелочных стоков 57

Электрохимический потенциал 28

Эффективные коэффициенты

взаимодиффузии 45

диффузии 32 сл., 156 сл., 195 сл.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Основные типы ионообменных реакторов и их классификация	6
1.1. Классификация ионообменных реакторов	6
1.2. Основные типы ионообменных аппаратов	8
1.2.1. Аппараты с плотным слоем ионита	8
1.2.2. Аппараты с разреженным (псевдоожиженным, суспендированным) слоем	16
Глава 2. Химическая регенерация	25
2.1. Равновесие ионного обмена	25
2.2. Кинетика ионного обмена	26
2.2.1. Кинетические модели, описывающие взаимодиффузию ионов в зерне ионита	29
2.2.2. Кинетические модели взаимодиффузии ионов с учетом химических взаимодействий в зерне ионита	33
2.2.3. Кинетические модели взаимодиффузии ионов в ионите неоднородной структуры	40
2.2.4. Кинетические параметры ионного обмена	45
2.3. Организация процесса регенерации ионообменных материалов	55
2.4. Технология регенерации катионитов	58
2.4.1. Регенерация катионитов от ионов Ca^{++} и Mg^{2+}	58
2.4.2. Регенерация катионитов от ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}	67
2.4.3. Регенерация катионитов от ионов NH_4^+	75
2.4.4. Регенерация катионитов от красящих веществ	78
2.4.5. Регенерация катионитов от ПАВ	79
2.4.6. Регенерация катионитов от органических веществ	81
2.5. Технология регенерации анионитов	82
2.5.1. Регенерация анионитов от ионов Cl^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-}	82
2.5.2. Регенерация амфолитов	87
2.5.3. Регенерация АВ-17 от ионов CrO_4^{2-}	92
2.5.4. Регенерация анионитов от CO_2 , H_2S и I_2	95
2.5.5. Регенерация анионитов от органических веществ	98
2.5.6. Регенерация анионитов от красящих веществ	101
2.5.7. Регенерация анионитов от ПАВ	104
2.5.8. Отравление анионитов и их восстановление	105
2.6. Регенерация смешанного слоя ионитов	106
Глава 3. Безреагентная регенерация	110
3.1. Термохимическая регенерация	110
3.2. Десорбция веществ из ионообменных материалов	114

Глава 4. Электрохимическая регенерация	116
4.1. Общие вопросы электрохимической регенерации ионообменных материалов	116
4.2. Источники регенерирующих ионов	118
4.3. Кинетика электрохимической регенерации	120
4.4. Электрохимическая регенерация однополярных ионитов	128
4.4.1. Электрохимическая регенерация катионитов	128
4.4.2. Электрохимическая регенерация анионитов	132
4.5. Электрохимическая регенерация смешанного слоя ионитов	133
4.5.1. Схемы регенерации смешанного слоя ионитов	133
4.5.2. Влияние различных факторов на процесс электрохимической регенерации смешанного слоя ионитов	135
4.6. Воздействие внешнего электрического поля на ионный обмен	138
4.7. Удельная электропроводность ионитов	140
Глава 5. Основы расчета ионообменной регенерации	141
5.1. Общие сведения	141
5.2. Неравновесная регенерация ионитов при внешнEDIффузионной кинетике	144
5.3. Неравновесная регенерация ионитов при внутрEDIдиффузионной кинетике	149
Приложения	156
Библиографический список	223
Предметный указатель	234

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ВОЛЖИНСКИЙ Александр Иванович
КОНСТАНТИНОВ Валерий Анатольевич

**Регенерация
ионитов**

Редактор Ю. К. Кузнецов
Техн. редактор З. Е. Маркова
Корректор Л. С. Александрова
Оператор З. В. Васина

Издание подготовлено к печати с использованием
наборно-печатающей техники
в ордена „Знак Почета” издательстве „Химия”

ИБ № 2553

Подписано в печать 24.05.90. М-23150. Формат бумаги 60×90 ¹/₁₆.
Бумага офсетная №1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,0. Усл. кр.-отт.
15,0. Уч.-изд. л. 17,17. Тираж 2600 экз. Зак. №423. Цена 3 р. 80 к.

Ордена „Знак Почета” издательство „Химия”, Ленинградское отделение, 191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства „Наука”
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12